DEC 8 - 1936

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

177. BAND HEFT 6 NOVEMBER 1936

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 24.00

physik. Chem. (A)

Printed in Germany

# Inhalt.

Seite

*Wolfgang Langenbeck* und *Georg Triem*, Zur Theorie der Erhaltung und Entstehung optischer Aktivität in der Natur. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 22. 8. 36) . . . . . 401

*L. Imre*, Zur Kinetik der Oberflächenvorgänge an Kristallgittern. III. Weitere Untersuchungen über die Elementarprozesse der Ionenwanderungen an fest—flüssigen Phasengrenzen. (Eingegangen am 31. 8. 36) . . . . . 409

*S. Kilpi* und *H. Waresla*, Die Dissoziationskonstante der Essigsäure und das Ionenprodukt des Lösungsmittels in Wasser — Äthylalkohol-Gemischen. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 27. 8. 36) . . . . . 427

*S. Kilpi* und *A. Meretoja*, Die Dissoziationskonstante der Essigsäure in Wasser—Essigsäure-Gemischen. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 27. 8. 36) 442

*G. V. Schulz*, Über den osmotischen Druck von Methylcellulosen. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 5. 9. 36) . . . . . 453

*J. C. Jungers* und *K. F. Bonhoeffer*, Über die Austauschgeschwindigkeit des Hydroxylwasserstoffs in wässerigen Lösungen. (Eingegangen am 12. 9. 36) 460

## Bücherschau.

Paarmann, S., Chemie des Waffen- und Maschinenwesens . . . . . 465
Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen . . . . . 466
Sabotitsch, Hochpolymere organische Naturstoffe . . . . . 467
Jörgensen, H., Die Bestimmung der Wasserstoffionen-Konzentration ($p_H$) und deren Bedeutung für Technik und Landwirtschaft . . . . . 467
Kolthoff, J. M., und Sandell, E. B., Textbook of Quantitative Inorganic Analysis . . . . . 468
Zimmer, Ernst, Umsturz im Weltbild der Physik . . . . . 469
Flügge, S., und Krebs, A., Experimentelle Grundlagen der Wellenmechanik . . . . . 469
Herzberg, G., Atomspektren und Atomstruktur . . . . . 470
Fürth, Einführung in die theoretische Physik . . . . . 470
Gerlach, W., und Riedel, E., Die chemische Emissionsspektralanalyse. III. Teil. Tabellen zur qualitativen Analyse . . . . . 471

**Autorenregister von Band 177** . . . . . 472

## Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

*Hans Fromherz* und *Henry James Walls*, Über die Lichtabsorption und Association der Zinn- (II)-Halogenide in wässeriger Lösung. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 23. 9. 36.)

*Karl Hans Reiss*, Über Spannungsdissoziationseffekt und flüssige Isolierstoffe. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 16. 9. 36.)

*Otto Erbacher*, Die elektrochemische Belegung von Metalloberflächen mit einer einatomaren Schicht edlerer Atome. (Eingegangen am 5. 9. 36.)

*G. Masing* und *G. Lenz*, Die langdauernde zeitliche Änderung der kathodischen Überspannung am Platin. (Mit 9 Figuren im Text.) (Eingegangen 26. 9. 36.)

# Zur Theorie der Erhaltung und Entstehung optischer Aktivität in der Natur[1]).

Von

**Wolfgang Langenbeck** und **Georg Triem.**

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 22. 8. 36.)

Es wird eine Theorie aufgestellt, auf welchem Wege die allmähliche Razemisierung der Naturstoffe in den Organismen, die an sich zu erwarten wäre, kompensiert wird. Die Möglichkeit der optischen Reinheitszunahme bei unvollständigen bimolekularen Reaktionen wird an zwei Beispielen experimentell bewiesen, bei der Synthese des Oxalsäure-*l*-menthylesters und des *l*-Tyrosinanhydrids. Bei der Bildung der Enzyme muß die optische Reinheitszunahme in erhöhtem Maße auftreten. Daraus ergibt sich eine Theorie über die Entstehung der optischen Aktivität in der belebten Natur.

Die Razemisierung ist bekanntlich ein Vorgang, der unter Vergrößerung der Entropie abläuft, und tatsächlich beobachten wir bei vielen Naturstoffen, z. B. Aminosäuren und Oxysäuren, eine freiwillige Abnahme der optischen Aktivität. Andere Naturstoffe, wie die Sterine, bewahren ihr Drehungsvermögen durch geologische Epochen hindurch so hartnäckig, daß man z. B. im Erdöl noch Reste von optischer Aktivität findet. Würde man nun annehmen, daß die Enzyme in optischer Beziehung ebenso stabil sind, so wäre es auf den ersten Blick nicht weiter verwunderlich, daß die Naturstoffe noch heute fast alle optisch rein gefunden werden, da sie ja ihr Drehungsvermögen ihrer Bildung durch Enzymreaktionen verdanken.

Dieser Gedankengang läßt sich aber nicht aufrecht erhalten, wenn man berücksichtigt, daß auch die Enzyme in den Zellen dauernd neu gebildet werden. Bei jeder Synthese optisch aktiver Verbindungen aus inaktivem Material findet nämlich eine „optische Reinheitsabnahme“[2]) statt, d. h. der neu entstandene Stoff ist optisch weniger rein als die Verbindung, welche die optische Aktivität vermittelt hat. In der Zelle wird das im allgemeinen ein Enzym sein.

[1]) Vgl. dazu Langenbeck, W., Habilitationsschrift Münster i. W. 1928, S. 20. Langenbeck, W., Die organischen Katalysatoren und ihre Beziehungen zu den Fermenten. Berlin 1935. S. 95. Die Grundgedanken der vorliegenden Arbeit sind dort bereits entwickelt. [2]) Früher (Langenbeck, W., loc. cit.) ist die weniger eindeutige Bezeichnung „optische Aktivitätsverminderung“ benutzt worden.

Daß die optische Reinheitsabnahme bei der Wirkung optisch aktiver Katalysatoren eine allgemeine Erscheinung ist, geht besonders aus den Modellversuchen von G. BREDIG u. a. hervor, bei denen *d,l*-Camphocarbonsäure mit Alkaloiden zersetzt wurde. Niemals entstand dabei ein reiner *d*- oder *l*-Campher, sondern stets überwog nur der eine Antipode. Theoretisch ist das leicht zu verstehen, denn die stereochemische Spezifität kommt ja dadurch zustande, daß diastereomere Zwischenstoffe mit verschiedener Geschwindigkeit gebildet und zersetzt werden. Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten kann niemals streng unendlich groß sein[1]).

Wird nun ein Ferment mit Hilfe eines anderen optisch aktiven Ferments synthetisiert[2]), so kann das neue Produkt nicht streng optisch rein sein, und da solche Vorgänge sich in geologischen Zeiträumen unendlich oft wiederholt haben, so müßte die optische Aktivität der Fermente (und damit die der Naturstoffe) längst verschwunden sein, wenn nicht die optische Reinheitsabnahme durch eine „optische Reinheitszunahme" bei anderen Vorgängen kompensiert würde. Es ist die Aufgabe der vorliegenden Arbeit, zu untersuchen, auf welchem Wege die optische Reinheitszunahme vor sich gehen kann.

Den einzigen allgemein im Zellgeschehen möglichen Weg sehen wir in den unvollständigen Reaktionen zweiter und höherer Ordnung zwischen zwei optisch unreinen Stoffen. $A$ und $B$ seien zwei Stoffe, die miteinander unter Bildung von $AB$ reagieren. $A$ und $B$ sollen optisch aktiv aber nicht optisch rein sein, und zwar mögen $A_l$ und $B_l$ gegenüber den Antipoden überwiegen. Wir unterbrechen die Reaktion

$$A + B \rightarrow AB$$

bevor sie zu Ende abgelaufen ist[3]). Dann haben folgende Teilreaktionen stattgefunden:

$$\begin{aligned} A_l + B_l &\rightarrow A_l B_l \\ A_d + B_d &\rightarrow A_d B_d \\ A_l + B_d &\rightarrow A_l B_d \\ A_d + B_l &\rightarrow A_d B_l. \end{aligned}$$

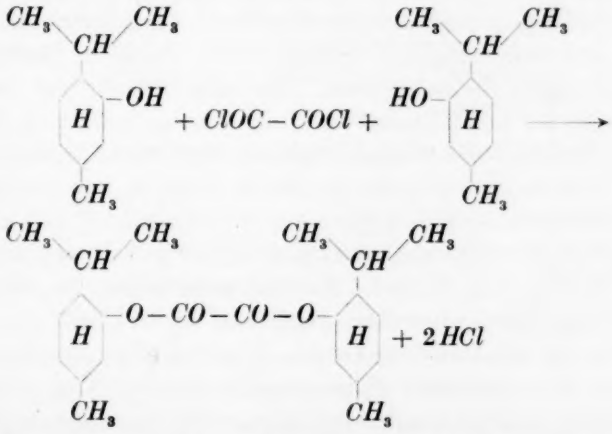
[1]) Vgl. dazu auch KUHN, W., Erg. Enzymforschg. 5 (1936) 1. Z. angew. Ch. 49 (1936) 215. [2]) Daß bei der Synthese von Enzymen andere Enzyme tätig sind, können wir mit besonders hoher Wahrscheinlichkeit bei den eiweißhaltigen Fermenten annehmen. [3]) Dieselben Betrachtungen gelten ohne weiteres für Gleichgewichtsreaktionen $A + B \rightleftarrows AB$ oder $A + B \rightleftarrows C + D$, im letzteren Falle aber nur dann, wenn $C$ oder $D$ optisch inaktiv ist.

Da $[A_l] > [A_d]$ und $[B_l] > [B_d]$ wird nach dem Abbrechen der Reaktion auf jeden Fall gelten:

$$\frac{[A_l B_l]}{[A_d B_d]} > \frac{[A_l]}{[A_d]} \quad \text{und} \quad \frac{[A_l B_l]}{[A_d B_d]} > \frac{[B_l]}{[B_d]},$$

d. h. es hat optische Reinheitszunahme stattgefunden. Daneben sind allerdings auch gleichzeitig die diastereomeren Reaktionsprodukte $A_l B_d$ und $A_d B_l$ entstanden. Die Reste von nicht umgesetztem $A$ und $B$ müssen selbstverständlich eine entsprechende Reinheitsabnahme erleiden.

Für die experimentelle Prüfung mußten wir die Verhältnisse noch etwas vereinfachen. Wir haben für $A$ und $B$ dieselbe Substanz gewählt, also zwei gleichartige Moleküle miteinander verknüpft. Als leicht durchführbares Beispiel haben wir die Bildung von Oxalsäure-dimenthylester aus Menthol und Oxalylchlorid herangezogen, weil *l*- und *d,l*-Menthol leicht zugänglich sind, die Reaktion glatt und quantitativ verläuft und die Trennung von Ausgangsmaterial und Reaktionsprodukt leicht gelingt. Daß bei der Reaktion




die Verknüpfung der beiden asymmetrischen Moleküle durch ein drittes Molekül, das Oxalylchlorid, geschieht, spielt für unsere Betrachtungen keine Rolle, weil Oxalylchlorid symmetrisch ist. Die unvollständige Reaktion (50%) wurde dadurch erzielt, daß nur die Hälfte der berechneten Menge Oxalylchlorid zugesetzt wurde[1]).

[1]) Wahrscheinlich wird die Reaktion dadurch kompliziert, daß gleichzeitig unter dem Einfluß der Salzsäure Umesterungen stattfinden.

Als Ausgangsmaterialien dienten *l*-Menthol (D.A.B. 6, Schering-Kahlbaum) und synthetisches *d,l*-Menthol („Menthol rekrist. Schering"). Von der völligen Inaktivität des *d,l*-Menthols haben wir uns vorher überzeugt. Aus *l*-Menthol und *d,l*-Menthol wurden Mischungen vom Gesamtgewicht 10 g hergestellt, die sich in ihrem Gehalt an *l*-Menthol um je 10% unterschieden. Die Mischungen wurden in je 30 $cm^3$ Benzol gelöst und unter guter Eiskühlung jedesmal mit der Hälfte der zum Gesamtumsatz nötigen Menge Oxalylchlorid versetzt. Benötigt wurden 2·02 g Oxalylchlorid, und da wir dessen spezifisches Gewicht zu 1,483 fanden, ließen wir jedesmal 1·36 $cm^3$ aus einer Mikrobürette zutropfen. Nach dem Abklingen der Reaktion wurde noch 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Die Salzsäureentwicklung hatte dann vollständig aufgehört. Die Benzollösung wurde je zweimal mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und zunächst im Vakuum der Wasserstrahlpumpe, dann an der Ölpumpe bei 4 mm Druck fraktioniert. Bis 80° ging unverändertes Menthol über, bei etwa 195° wurde das Gemisch von Oxalsäure-*l*-menthylester mit Razemat und Mesoester möglichst quantitativ überdestilliert. Die Abtrennung des Mesoesters war nicht möglich, weil er einen ähnlichen Siedepunkt besitzt wie seine Stereoisomeren. Zur Ermittelung der spezifischen Drehungen der so erhaltenen Gemische wurden je 0·2 g in 13 g Benzol gelöst. Diese Konzentration wurde in engen Grenzen bei allen Messungen beibehalten, weil die spezifische Drehung von der Konzentration nicht ganz unabhängig ist.

In der graphischen Darstellung[1]) der Fig. 1 ist auf der Abszisse das Verhältnis von *l*- zu *d,l*-Menthol aufgetragen, das für die Darstellung des Esters verwendet wurde, auf der Ordinate die spezifische Drehung des entstandenen Esters. Kurve I gibt also die spezifische Drehung der erhaltenen Estergemische wieder. Um übersehen zu können, ob optische Reinheitszunahme oder Reinheitsabnahme stattgefunden hat, haben wir in dasselbe Diagramm die Kurve II eingezeichnet, welche die spezifische Drehung wiedergibt von Mischungen aus Oxalsäure-*l*-menthylester mit dem Gemisch der inaktiven Ester, wie man es bei der Einwirkung von Oxalylchlorid auf *d,l*-Menthol erhält. Die Zahlenwerte der Abszisse bedeuten also hier das Verhältnis von *l*-Ester zu *d,l*-Ester.

[1]) Die Zahlenwerte findet man in der später erscheinenden Dissertation von G. Triem, Greifswald 1936.

Der Vergleich der beiden Kurven ergibt, daß bis zu 59% *l*-Verbindung Kurve I unter Kurve II liegt, das bedeutet scheinbar eine optische Reinheitsabnahme. Sie ist offenbar verursacht durch die reichliche Bildung von Mesoester. Bei höheren Konzentrationen von *l*-Menthol im Ausgangsmaterial überwiegt aber die Reinheitszunahme so sehr, daß trotzdem Kurve I sich über Kurve II erhebt.

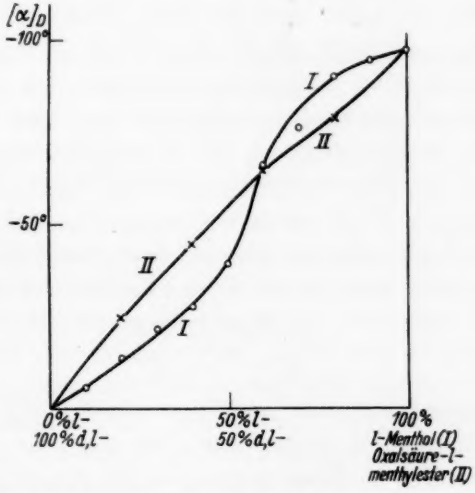
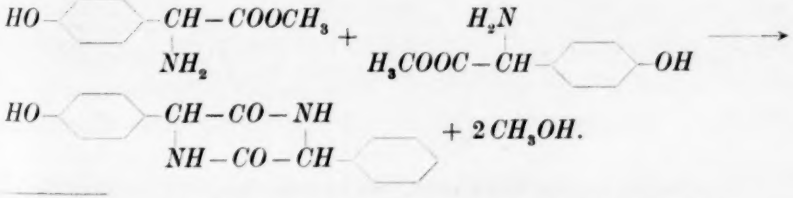



Fig. 1. Optische Reinheitszunahme bei der Bildung des Oxalsäure-*l*-menthylesters.

Für diesen Teil des Diagramms ist also die optische Reinheitszunahme experimentell bewiesen. Würde es gelingen, den Mesoester quantitativ abzutrennen, so würde voraussichtlich schon bei dem kleinsten Überschuß von *l*-Menthol eine Reinheitszunahme zu beobachten sein.

Als zweites Beispiel bringen wir die Synthese des *l*-Tyrosinanhydrids[1]) aus *l*-Tyrosin-methylester, die biologischen Verhältnissen etwas näher steht und dabei experimentell bequem zu handhaben ist:




[1]) Fischer, E. und Schrauth, W., Liebigs Ann. Chem. **354** (1907) 34.

1·5 g eines Gemisches von 27·4% *l*-Tyrosin-methylester[1]) und 72·6% *d,l*-Tyrosin-methylester wurden 12·5 Minuten im Xyloldampf (138·5°) erhitzt. Die erhaltene Masse wurde zur Entfernung des nicht umgesetzten Esters sorgfältig mit verdünnter Salzsäure und Wasser ausgewaschen. Dabei blieben 0·5 g Tyrosinanhydrid zurück, $[\alpha]_D = -68{\cdot}68°$ entsprechend einem Gehalt an *l*-Verbindung von 30·8%. Das Anhydrid war also deutlich optisch reiner als das Ausgangsmaterial.

Wir wollen nun betrachten, unter welchen Bedingungen bei Fermentreaktionen eine optische Reinheitszunahme auftreten kann. Wir werden sehen, daß es immer dann der Fall sein wird, wenn ein optisch unreines Ferment auf ein optisch unreines Substrat einwirkt und die Umsetzung nicht zu Ende geht. Ein Substrat $AB$ soll z. B. durch ein Ferment $F$ gespalten werden in die Reaktionsprodukte $A+B$. Nach einem Schema, das in einer Reihe von Modellfällen verwirklicht worden ist[2]), finden dabei folgende Teilreaktionen statt:

$$AB + F \rightleftarrows AF + B$$
$$AF \rightarrow A + F.$$

Es möge das Antipodengemisch des Ferments $F_l$ und $F_d$, auf das Substratgemisch $A_lB$ und $A_dB$ einwirken. Dabei sollen, um ein Beispiel zu geben, $F_l$ und $A_lB$ an Menge gegenüber den Antipoden überwiegen, es sollen also die natürlichen Formen sein. Dann liegt nach dem Massenwirkungsgesetz bei der Reaktion:

$$A_lB + F_l \rightleftarrows A_lF_l + B$$

das Gleichgewicht weiter nach rechts als bei:

$$A_dB + F_d \rightleftarrows A_dF_d + B.$$

Die Bildung von $A_lF_d$ und $A_dF_l$ spielt dagegen nur eine geringe Rolle, da ja die stereochemische Spezifität der Fermente darauf beruht, daß sie mit den anderen Antipoden nur langsam den Zwischenstoff bilden bzw. daß dieser nur langsam zerfällt. Auf jeden Fall wird also die Bildung von $A_l$ begünstigt sein, da die Konzentration des Zwischenstoffes $A_lF_l$ im Gleichgewicht gegenüber $A_dF_d$ begünstigt ist. Es ist daher im Anfangsstadium der Reaktion:

$$\frac{d[A_l]/dt}{d[A_d]/dt} > \frac{[A_lB]}{[A_dB]},$$

[1]) Fischer, E., Ber. dtsch. chem. Ges. **41** (1908) 855. [2]) Langenbeck, W., Die organischen Katalysatoren. S. 63.

d. h., es findet auch hier eine optische Reinheitszunahme gegenüber dem Ausgangsmaterial statt, allerdings nur, wenn die Fermentreaktion nicht zu Ende läuft.

Derjenige Fall, der nach unserer Ansicht für die Erhaltung der optischen Aktivität in der lebenden Zelle in erster Linie von Bedeutung sein kann, ist die enzymatische Bildung eines neuen Ferments, das in unserem Schema also der Substanz $A_l$ entspricht. Die Bildung von Fermenten muß nämlich sicher unvollständige Reaktionen einschließen, da die Menge der Enzyme gegenüber anderen Zellsubstanzen verschwindend gering ist. Auch daß das Ausgangsmaterial eine entsprechende optische Reinheitsabnahme erleidet, ist hier ohne Bedeutung, weil nur das entstandene Ferment seinen gesteigerten optischen Reinheitsgrad weiter überträgt.

Wir glauben also eine Erklärung dafür gefunden zu haben, warum die Zelle ihre optische Aktivität durch unendlich viele Generationen hindurch behält. Die optische Reinheitsabnahme wird durch die Reinheitszunahme kompensiert, bis zu einem stationären Zustand, der bei den Naturstoffen wegen der ausgeprägten stereochemischen Spezifität der Enzyme fast ganz auf der Seite der optisch reinen Verbindungen liegt. Die Erhaltung der optischen Aktivität ist dynamisch aufzufassen, als Wettstreit zweier entgegengesetzter Tendenzen.

Damit ist aber zugleich die Erklärung gegeben, auf welchem Wege die optische Aktivität der Naturstoffe entstand. Solange es Enzyme gibt, muß es auch optische Aktivität gegeben haben, denn eine optisch inaktive Welt hat infolge der Eigenart der Enzyme, daß sie stereochemisch hochspezifisch wirken, und daß bei ihrer Bildung optische Reinheitszunahme auftritt, die Tendenz, optisch aktiv zu werden. Sobald aus irgendeinem Grunde in einem wachsenden und sich vermehrenden Organismus eine auch nur geringe optische Aktivität erscheint, muß sie sich allmählich entwickeln bis zu fast völliger optischer Reinheit. Was den Anstoß zum Auftreten des ersten optischen Drehungsvermögens gegeben hat, wissen wir natürlich nicht. Aber es ist gar nicht nötig, die Wirkung von zirkularpolarisiertem Licht[1]) oder das zufällige Auskristallisieren eines Antipoden anzunehmen. Die optische Inaktivität

[1]) Kuhn, W. und Knopf, E., Naturwiss. 18 (1930) 183. Z. physik. Chem. (B) 7 (1930) 292.

der Stoffe, die wir im Reagenzglas synthetisieren, beruht ja nur auf der Wahrscheinlichkeit, daß beide Antipoden gleich rasch entstehen. Im Laufe sehr langer Zeiten ist es wahrscheinlich, daß als Schwankungserscheinung eine kleine optische Aktivität auftritt, die sich dann weiter fortpflanzt und verstärkt. Es ist also vielleicht nur ein Zufall, daß die Naturstoffe gerade die Konfiguration besitzen, die wir jetzt an ihnen beobachten. An sich wäre ebensogut eine antipodische Welt denkbar, in der z. B. *l*-Glucose, *l*-Weinsäure und *d*-Aminosäuren von den Organismen erzeugt werden.

Die hier skizzierte Theorie ist nicht nur ein Gedankenspiel, denn sie regt zu weiteren ganz bestimmten Versuchen an. Es muß möglich sein, mit stereochemisch hochspezifischen Katalysatoren, die mit ihren Substraten Gleichgewichte eingehen[1]), die optische Reinheitszunahme auch katalytisch zu verwirklichen, indem man optisch unreine Katalysatoren auf optisch unreine Substrate einwirken läßt. Da die Frage nach der Herkunft der optischen Aktivität eine der allgemeinsten in der Biologie ist, lohnt es sich, experimentelle Arbeit daran zu wenden, zumal das Problem der Fermentbildung in der Zelle dabei berührt wird.

[1]) Wahrscheinlich werden unsere Hauptvalenz-Katalysatoren dazu geeignet sein. Vgl. Langenbeck, W. und Triem, G., Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 248.

# Zur Kinetik der Oberflächenvorgänge an Kristallgittern.

## III. Weitere Untersuchungen über die Elementarprozesse der Ionenwanderungen an fest—flüssigen Phasengrenzen.

Von

**L. Imre.**

(Eingegangen am 31. 8. 36.)

Die Geschwindigkeit der Einlagerung des Bleiisotops *ThB* in die Oberflächenschichten von Bleichromat-Kristallpulvern wird einer zahlenmäßigen Prüfung unterzogen, in Anlehnung an die NERNST-BRUNNERsche Theorie der heterogenen Kinetik in Lösungen, an die VOLMER-KOSSEL-STRANSKIsche Theorie des Kristallwachstums und an die LANGMUIRsche Theorie der Adsorption. Die berechneten Geschwindigkeiten stimmen mit den experimentellen Befunden nur in dem Sinne überein, daß bei den Ioneneinlagerungen die PANETHschen Austauschprozesse und die durch die Umkristallisation des Salzes bedingten elementaren Anlagerungsprozesse voneinander unabhängig und praktisch mit derselben (großen) Geschwindigkeit verlaufen. Die frühere Annahme des Verfassers, nach welcher auch bei dem Austausch der primäre Vorgang eine Anlagerung (wahre Adsorption) sein dürfte, muß also fallen gelassen werden. Es wird weiterhin darauf hingewiesen, daß auf Grund des hier beschriebenen Mechanismus der Umkristallisationseffekte die Bestimmung der aktiven Oberfläche von Salzpulvern mit Hilfe von kinetisch-radioaktiven Methoden möglich erscheint.

Nach der letzten Abhandlung[1]) dieser Serie von Untersuchungen soll die Aufnahme von Ionen einer Elektrolytlösung in die Oberflächenschichten eines, mit der betreffenden Lösung in Berührung stehenden oberflächenreichen Salzpulvers (untersucht mit Hilfe von radioaktiven Ionenarten) in folgenden drei „Adsorptionsstufen“[2]) vor sich gehen: 1. Anlagerung des Ions an gewissen Aktivstellen der Oberfläche. (Erste Stufe, gleichbedeutend mit der wahren, LANGMUIRschen Adsorption.) 2. Übergang des angelagerten Ions in die erste Oberflächenschicht, infolge der Umkristallisation des Salzpulvers. (Zweite Stufe, gleichbedeutend mit der PANETHschen Ionenverteilung zwischen der ersten Oberflächenschicht und der Lösung.) 3. Übergang

[1]) IMRE, L., Z. physik. Chem. (A) **164** (1933) 327. [2]) Es möge wiederholt betont werden, daß eine „Adsorptionsstufe“ nicht immer eine wahre Adsorption — etwa im LANGMUIRschen Sinne — bedeutet, wie dies ja auch aus dem weiter unten Folgenden hervorgehen wird. Leider gibt es aber keinen allgemeinen, geeigneten Ausdruck, der die verschiedenen Möglichkeiten der Ionenan- und -einlagerungen in sich schließen würde.

des Ions aus der ersten in die zweite Gitterschicht infolge der Umkristallisation und der dadurch bedingten Umordnung der Oberflächenschichten des Gitters. (Dritte Stufe.)

Dieses Schema konnte experimentell nur insoweit bewiesen werden, als es möglich war zu zeigen, daß ein in der zweiten Stufe „adsorbiertes" Ion sich tatsächlich schon in der festen Wand befindet. Die obige Bedeutung der ersten Stufe war aber mehr hypothetisch, so daß die Frage offen gelassen werden mußte, ob der Übergang des Ions aus der Lösung in die feste Wand wirklich über eine wahre, LANGMUIRsche Anlagerung hinweg, etwa infolge der Umkristallisation des Salzgitters, erfolgt, oder ob ein unmittelbarer Eintausch des gelösten Ions in die Oberfläche, infolge eines elementaren Atomplatzwechsels, ganz unabhängig von einer primären Anlagerung vor sich geht. Zu dieser Frage kommt noch die weitere Fragestellung hinzu, wie man sich die erwähnten Umkristallisationseffekte, die auch nach Untersuchungen von I. M. KOLTHOFF und Mitarbeitern[1]) eine wichtige Rolle bei der Aufnahme von Ionen im Kristallgitter spielen, im einzelnen vorzustellen hat.

Eine exakte, von jeder Willkür freie Beantwortung dieser Fragen scheint nur möglich, wenn die in Frage kommenden Geschwindigkeiten vom Standpunkte der möglichen Annahmen zahlenmäßig geprüft werden können. Eine solche Aufgabe stellt sich die vorliegende Arbeit. Entsprechend dem Problem, welches naturgemäß nur mit ganz einfachen Systemen gelöst werden kann, war es nicht möglich, das bisherige experimentelle Material (erhalten größtenteils in dem System $BaSO_4$—Actinium) heranzuziehen, sondern es mußten neuere Versuche angestellt werden, mit sogenannten „Selbstadsorptionssystemen", bei denen die Vorgänge besonders einfach sind. Als festes Salz wurde hier das Bleichromat gewählt, an dem alle nötigen Messungen vorgenommen werden konnten, und als radioaktive Ionenart wurde das Bleiisotop *ThB* verwandt. Im folgenden wollen wir also die kinetischen Erscheinungen, die auftreten, wenn *ThB*-Lösungen mit oberflächenreichen Bleichromatpulvern geschüttelt (bzw. gerührt) werden, zahlenmäßig behandeln: die Geschwindigkeit der Aufnahme von *ThB*-Ionen in das $PbCrO_4$-Salzgitter bildet also den unmittelbaren Gegenstand unserer weiter unten folgenden Überlegungen.

---

[1]) KOLTHOFF, I. M., v. FISCHER, W. und ROSENBLUM, CH., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 832.

## A. Theoretische Betrachtungen.

### 1. Die Ioneneinlagerung in die feste Oberfläche infolge von unmittelbaren Atomplatzwechsel-Prozessen.

Nach den üblichen Ansichten über heterogene Kinetik (LANGMUIR) hängt die Geschwindigkeit eines unmittelbaren Überganges in die feste Phase von zwei Faktoren ab, und zwar von der Geschwindigkeit, mit welcher die Teilchen an die Oberfläche gelangen, und von der Wahrscheinlichkeit, daß sie an der Stelle, wo sie die Oberfläche treffen, dort auch festgehalten werden. Der erste Faktor ist im Falle der Gasadsorption durch den KNUDSEschen Ausdruck gegeben: $p \cdot \sqrt{RT/\pi M}$ ($p$ = Gasdruck, $M$ = Molekulargewicht), in dem Falle einer Lösung kommt aber an Stelle dieses Ausdruckes die Diffusion durch die NERNSTsche Adhäsionsschicht: die Diffusion durch die an die Kristallteilchen adhäsierende Flüssigkeitsschicht ist nämlich nach W. NERNST[1]) und E. BRUNNER[2]) bei genügend schneller Rührung des Systems meist der langsamste Teilprozeß des ganzen heterogenen Vorganges, so daß die Geschwindigkeit der Diffusion durch die adhärierende Flüssigkeitsschicht die Zahl der in der Zeiteinheit an die Oberfläche gelangenden Ionen mitbestimmt. Befinden sich also in unserer Lösung von dem Volumen ($v$), $y$ gMol $ThB$, so ist die Geschwindigkeit, mit welcher das $ThB$ an die Oberfläche gelangt:

$$F \cdot \frac{D}{\delta} \cdot \frac{y}{v} = w_1 \cdot y, \tag{1}$$

wo $F$, $D$ und $\delta$ bzw. die Oberflächengröße, die Diffusionskonstante und die Dicke der NERNSTschen adhärierenden Flüssigkeitsschicht bedeuten.

Der zweite Faktor, nämlich die Wahrscheinlichkeit des Festbleibens an der Oberfläche, wird von der besonderen Art des betrachteten Oberflächenprozesses und von der besonderen Struktur der Oberfläche abhängen. Handelt es sich um eine wahre Adsorption, so wird der Bruchteil $z/X$ aller aufprallenden Ionen festgehalten, wo $z$ und $X$ bzw. die Zahl der Adsorptionsstellen und die Zahl sämtlicher Oberflächenmoleküle bedeuten, während im Falle eines unmittelbaren Atomplatzwechsels die Zahl der austauschbaren Ionen der festen Wand maßgebend ist. Wenn nun mit F. PANETH[3]) angenommen wird, daß bei künstlich hergestellten Kristallen sämtliche Ionen der festen Wand austauschbar sind, so haben wir das obige Produkt ($w_1 \cdot y$)

[1]) NERNST, W., Z. physik. Chem. **47** (1904) 52. [2]) BRUNNER, E., Z. physik. Chem. **47** (1904) 56. [3]) PANETH, F., Z. Elektrochem. **28** (1922) 113.

mit dem Wahrscheinlichkeitsfaktor 1 zu multiplizieren, d. h. mit der Formel (1) haben wir gleichzeitig auch die Geschwindigkeit des Eintausches ausgedrückt, — vorausgesetzt, daß der eigentliche Atomplatzwechsel schnell erfolgt im Verhältnis zur Diffusion durch die adhärierende Schicht.

Den entgegengesetzten Elementarprozeß, nämlich die Rücklösung, gewinnen wir folgendermaßen: Vorübergehend wollen wir von der Umkristallisation des Salzpulvers absehen, und wir stellen uns das Lösungsgleichgewicht als aus lauter PANETHschen elementaren Ein- und Austauschprozessen zusammengesetzt vor. (Mit welcher Näherung eine solche Annahme berechtigt ist, darauf werden wir weiter unten zu sprechen kommen.) Es kommen also, gleichzeitig mit den bleiisotopen *ThB*-Ionen, in der Zeiteinheit $C \cdot F \cdot D/\delta$ gMole gewöhnlicher $Pb^{2+}$-Ionen ($C$ = Konzentration der Lösung) aus der Lösung hinüber in die feste Wand und an Stelle derselben gehen ebensoviele $Pb^{2+}$-Ionen von der festen Wand in Lösung. Wenn also in der Zeiteinheit der Bruchteil $w_{-1}$ aller Ionen der festen Wand in die Lösung geht, so muß wegen des Lösungsgleichgewichtes gelten: $w_{-1} \cdot X = C \cdot F \cdot D/\delta$, d. h.

$$w_{-1} = \frac{C}{X} \cdot F \cdot \frac{D}{\vartheta}. \tag{2}$$

Mit diesem Ausdruck ist also die zur Zeit ($t$) in der festen Wand befindliche Menge ($x_2$) des *ThB* zu multiplizieren, um die in der Zeiteinheit rückgelöste Menge zu erhalten. Sind also keine anderen Prozesse vorhanden, so läßt sich die Geschwindigkeit des PANETHschen Austauschprozesses folgendermaßen ausdrücken:

$$\frac{dx_2}{dt} = F \cdot \frac{D}{\vartheta} \cdot \frac{1}{v} \cdot y - \frac{C}{X} \cdot F \cdot \frac{D}{\vartheta} x_2. \tag{3}$$

### 2. Die durch die Umkristallisation bedingte Ioneneinlagerung.

Das eben dargestellte Bild des Lösungsgleichgewichtes kann natürlich keine Rechenschaft geben über Strukturänderungen, die von verschiedenen Forschern beobachtet wurden[1]), wenn künstlich hergestellte, oberflächenreiche Kristalle längere Zeit mit ihren gesättigten Lösungen in Berührung stehen. Eine solche Vergröberung und Vervollkommnung kann nur erfolgen, wenn die mit ihrer ge-

[1]) FREUNDLICH, H. und HAASE, E., Z. physik. Chem. **89** (1915) 417. KOLTHOFF, I. M. und ROSENBLUM, CH., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 2656. VERWEY, E. J. und KRUYT, H. R., Z. physik. Chem. (A) **167** (1933) 137. IMRE, L., Z. physik. Chem. (A) **146** (1930) 41 usw.

sättigten Lösung in Berührung stehenden Kristallteilchen an gewissen Stellen ihrer Oberfläche auch weiterwachsen können, d. h., wenn ein gewisser Bruchteil der Ionen, die an die Oberfläche gelangen, dort angelagert werden kann, auch ohne daß an derselben Stelle das entsprechende Ion der festen Wand in Lösung geht.

Im allgemeinen wird dieser Bruchteil bei gittermäßig gebauten, kristallinen Salzpulvern nur gering sein. Denn es geht sowohl aus experimentellen wie auch aus theoretischen Untersuchungen[1]) hervor, daß die Geschwindigkeit des Kristallwachstums im Falle einer sehr schwachen Übersättigung ganz wesentlich kleiner ist, als die aus der Zahl der an die Kristalloberfläche kommenden Moleküle berechnete Geschwindigkeit. Es liegt dies daran, daß die Anlage einer neuen Fläche, über die Bildung eines „zweidimensionalen" Keimes hinweg, ein verhältnismäßig seltener Vorgang ist, dessen Wahrscheinlichkeit in der Nähe der Sättigung allmählich zu Null herabfällt. Demnach ist in dem Lösungsgleichgewicht — im Gegensatz zu einer Übersättigung, wo auch die Anlagerungsgeschwindigkeit (Ausfällung) mit der Formel (1) ausgedrückt werden kann (wenigstens näherungsweise)[2]) — keine Bildung von neueren zweidimensionalen Keimen (und dadurch bedingte Entstehung von immer neueren Anlagerungsstellen) zu erwarten, sondern nur ein Weiterwachsen der Kristallteilchen an den (aktiven) Stellen ihrer Oberfläche, wo solche zweidimensionale Keime von der Herstellung her vorhanden sind. An solchen Aktivstellen können sich einzelne Ionen aus der Lösung anlagern, während andere Ionen von einem anderen Kriställchen gleichzeitig in Lösung gehen. Die Zahl der Aktivstellen ($z$) hängt von der Oberflächenstruktur ab und läßt sich mit Hilfe von Adsorptionsmessungen, unter Zugrundelegung der Langmuirschen Isothermengleichung:

$$\frac{c}{a} = \frac{1}{z} \cdot c + B, \tag{4}$$

experimentell bestimmen. ($c$ = Konzentration des Adsorptivs in dem Adsorptionsgleichgewicht, $a$ = adsorbierte Menge, $B$ = eine temperaturabhängige Größe.) Ist diese Zahl ($z$) und mit ihr der „aktive Bruchteil" der Oberfläche ($= z/X$) bekannt, so läßt sich die Zahl der in der

[1]) Volmer, M. und Weber, A., Z. physik. Chem. **119** (1926) 277. Volmer, M. und Marder, M., Z. physik. Chem. (A) **154** (1931) 97. Volmer, M. und Schultze, W., Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 1. Kossel, W., Leipziger Vorträge **1928**, 1. Stranski, I. N., Z. physik. Chem. **136** (1928) 259. Stranski, I. N. und Kaischew, R., Physik. Z. **36** (1935) 402. [2]) Marc, R., Z. physik. Chem. **79** (1912) 71.

Zeiteinheit vor sich gehenden elementaren Anlagerungen berechnen als das Produkt: $C \cdot F \cdot D/\delta \cdot z/X$.

Nun wird bei einer jeden solchen elementaren Anlagerung je aus einem Ion der ersten (äußersten) Gitterschicht nunmehr ein Ion der zweiten Schicht des neugeformten Gitters. Wenn also zur Zeit $(t)$ in der äußersten Ionenschicht $x_2$ gMol *ThB* vorhanden sind, während $X$, wie oben, die Gesamtmenge der in derselben Schicht vorhandenen $Pb^{2+}$-Ionen darstellt, so besteht die Wahrscheinlichkeit, daß in dem Bruchteil $x_2/X$ aller elementaren Anlagerungen je ein *ThB*-Atom eingeschlossen wird, d. h. aus der äußersten Gitterschicht in die zweite Ionenschicht des neugeformten Gitters hinübergeht. Die Geschwindigkeit der Einlagerung der *ThB*-Atome in die tiefer liegenden Gitterschichten ist also gegeben durch: $C \cdot F \cdot D/\delta \cdot z/X \cdot x_2/X = w \cdot x_2$, wenn

$$w = C \cdot F \cdot \frac{D}{\vartheta} \cdot \frac{z}{X^2} \cdot \tag{5}$$

Ebenso wird bei einem jeden elementaren Auflösungsprozeß (an gewissen anderen Aktivstellen der Oberfläche) je ein, in der zweiten Schicht des Gitters in einem früheren Zeitpunkt eingeschlossenes *ThB*-Atom nun in die erste Schicht übergehen. Sind also zur Zeit $t$ in der zweiten Schicht $x_3$ gMol *ThB* vorhanden, so muß — weil ja in der zweiten Gitterschicht ebensoviele $(X)$ $Pb^{2+}$-Ionen enthalten sind wie in der ersten — die Zahl der aus der zweiten Gitterschicht an die äußerste Oberfläche geförderten *ThB*-Atome $x_3/X$ mal so groß sein wie die Zahl der elementaren Auflösungsprozesse. Diese letztere muß aber — wegen des Lösungsgleichgewichtes — gleich der Zahl der elementaren Ausfällungsprozesse sein[1]), so daß die Geschwindigkeit des Überganges des *ThB* aus der zweiten in die erste Schicht ist: $w \cdot x_3$. Man hat also für die zeitliche Änderung von $x$ die Differentialgleichung:

$$\frac{dx_3}{dt} = C \cdot F \cdot \frac{D}{\vartheta} \cdot \frac{z}{X^2} \cdot x_2 - C \cdot F \cdot \frac{D}{\vartheta} \cdot \frac{z}{X^2} \cdot x_3 . \tag{6}$$

Gleichzeitig muß aber auch die Gleichung (3) etwas modifiziert werden, denn unter Berücksichtigung der Umkristallisationseffekte wird nur noch der Bruchteil: $(1-z/X)$ der an die Oberfläche kommenden *ThB*-Atome eingetauscht werden, während der Bruchteil $z/X$ ohne

[1]) Eine solche Symmetrie konnte in dem System $BaSO_4$—*Ac* natürlich nicht ohne weiteres angenommen werden, sondern man mußte mit verschiedenen Geschwindigkeiten in den entgegengesetzten Richtungen ($w_1$, $w_{-1}$, $w_2$ ... usw.) operieren.

Austausch angelagert wird. Die korrigierten Geschwindigkeitsgrößen für Eintausch und Rücklösung werden also sein:

$$w_1^* = w_1 \cdot \left(1 - \frac{z}{X}\right), \quad w_{-1}^* = w_1 \cdot \left(1 - \frac{z}{X}\right). \tag{7}$$

Nach diesen Vorbemerkungen können wir nun zu unserem eigentlichen Problem übergehen. Nimmt man an — wie dies der Verfasser in der ersten und zweiten Arbeit getan hat — daß irgendwelche Anfangszustände (erste Stufe $= x_1$, etwa eine wahre LANGMUIRsche Adsorption) unmeßbar schnell erreicht werden und nachher experimentell nur noch die Umkristallisationseffekte beobachtet werden können derart, daß die ganze Einlagerung (auch der PANETHsche Eintausch) über die erste Stufe hinüber führt, so wird man mit dem Gleichungssystem (8) operieren müssen[1]):

$$\left.\begin{aligned} \frac{dx_2}{dt} &= w(x_1 - x_2) - w(x_2 - x_3) \\ \frac{dx_3}{dt} &= wx_2 - wx_3 . \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

mit den Nebenbedingungen: $x_1 + x_2 + x_3 + y = \mu =$ die ganze Menge des *ThB* $y = 1/\alpha\, X_1$ (wo $\alpha =$ zeitunabhängige Verteilungskonstante zwischen erster Stufe und der Lösung).

Die Lösung lautet:

$$x = -B_1 \cdot e^{-\beta_1 t} - B_2 \cdot e^{-\beta_2 t} + B_3,$$

wo

$$\left.\begin{aligned} \beta_1 &= \frac{w\left(3 + \frac{\alpha}{1+\alpha}\right)}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{w^2\left(3 + \frac{\alpha}{1+\alpha}\right)^2 - 4w^2\left(1 + \frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)}, \\ \beta_2 &= \frac{w\left(3 + \frac{\alpha}{1+\alpha}\right)}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{w^2\left(3 + \frac{\alpha}{1+\alpha}\right)^2 - 4w^2\left(1 + \frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)}. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Die Verteilungskonstante $\alpha$ wird dabei aus dem Anfangspunkt der LANGMUIRschen Isotherme (4) gewonnen: $\alpha = \left(\frac{a}{v \cdot c}\right)_{c \to 0} = \frac{1}{v} \cdot \frac{1}{B}$.

Im Gegensatz dazu läßt sich die Vorstellung, daß in dem Einlagerungsprozeß sowohl PANETHsche Austauscheffekte wie auch Umkristallisationsvorgänge als voneinander unabhängige, primäre Pro-

[1]) Siehe auch die erste Arbeit dieser Serie (Z. physik. Chem. (A) **153** (1931) 276); dort wurde aus der ersten Gleichung das Produkt $w \cdot x_3$ versehentlich weggelassen. Dieses Produkt drückt aus, daß die Menge $x_2$ auch durch Übergang aus der dritten in die zweite Stufe (infolge eines elementaren Auflösungsprozesses) vergrößert wird.

zesse mitspielen, die experimentell beide zugänglich sind, durch das Gleichungssystem ausdrücken[1]):

$$\left.\begin{aligned}\frac{dx_2}{dt} &= w_1 \cdot y - w_{-1} \cdot x_2 + w(x_3 - x_2),\\ \frac{dx_3}{dt} &= w \cdot x_2 - w \cdot x_3,\end{aligned}\right| \qquad (10)$$

mit der Nebenbedingung: $y + x_2 + x_3 = \mu$.

Die Lösung von (10) lautet: $x = -C_1 \cdot e^{-\gamma_1 t} - C_2 \cdot e^{-\gamma_2 t} + C_3$, wo

$$\left.\begin{aligned}\gamma_1 &= \frac{w_1 + w_{-1} + 2w}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{(w_1 + w_{-1} + 2w)^2 - 4w(2w_1 + w_{-1})},\\ \gamma_2 &= \frac{w_1 + w_{-1} + 2w}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{(w_1 + w_{-1} + 2w)^2 - 4w(2w_1 + w_{-1})}.\end{aligned}\right| \qquad (11)$$

Die Konstanten $(B_i)$ bzw. $(C_i)$ lassen sich auch vorberechnen, es interessieren uns hier aber nur die Geschwindigkeitsgrößen $(\beta_i)$ bzw. $(\gamma_i)$, deren Größenordnungen offenbar sehr verschieden sein müssen, wenn die Oberfläche nur eine beschränkte Zahl von Aktivstellen enthält. Eine Entscheidung zwischen den oben dargelegten Vorstellungen kann also experimentell sehr leicht getroffen werden, indem man die Geschwindigkeit des Einlagerungsvorganges bestimmt und die erhaltenen Daten mit den auf Grund der einen und der anderen Vorstellung berechneten Zahlenwerten vergleicht.

### B. Die experimentellen Ergebnisse und ihre Diskussion.

Das für die experimentelle Prüfung bestimmte Bleichromat wurde aus viermal umkristallisiertem Kahlbaumschen Bleinitrat und Merckschem „pro anal." Kaliumchromat hergestellt. Für die Reinheit der Ausgangsstoffe mußte deshalb die größtmögliche Sorgfalt getragen werden, weil bei den weiter unten zu beschreibenden Adsorptionsmessungen selbst ganz minimale Verunreinigungen zu stören schienen. Die 0·1 mol. Lösungen der Komponenten wurden bei etwa 60° C

[1]) In den ersten beiden Gliedern der rechten Seite von (10) kommt die (hier ausschlaggebende) Vorstellung zum Ausdruck, daß die PANETHschen Eintauschprozesse und die LANGMUIRschen Anlagerungen in ihrer Geschwindigkeit sich nicht voneinander unterscheiden: die ganze, an die Oberfläche gelangende *ThB*-Menge wird entweder eingetauscht oder angelagert. Dies drücken wir dadurch aus, daß wir die Geschwindigkeitsgrößen $w_1$ und $w_{-1}$ nehmen, nicht aber $w_1^*$ und $w_{-1}^*$, wie es sein sollte, wenn die Menge $x_2$ nur infolge von Eintausch verändert werden könnte. In dem zweiten Glied: $w(x_3 - x_2)$ kommt aber die Umkristallisation bzw. der dadurch bedingte Anlagerungsvorgang ganz unabhängig von dem Eintauschprozeß zum Ausdruck.

Temperatur unter lebhafter Rührung literweise zusammengegossen, die erhaltenen Kriställchen gesammelt, dann etwa 3 Monate lang täglich mit 3 bis 4 Liter destilliertem Wasser von etwa 60° C gewaschen, schließlich getrocknet und im Exsiccator über gekörntem Calciumchlorid aufbewahrt.

Mikroskopische Messungen der Oberflächengröße des Präparates lieferten folgende Angaben:

durchschnittliche Länge der Teilchen: $12{\cdot}40 \cdot 10^{-4}$ cm,
durchschnittliche Breite der Teilchen: $1{\cdot}25 \cdot 10^{-4}$ cm,
spezifische Oberfläche der Teilchen: $5{\cdot}48 \cdot 10^{3}$ cm² (spez. Gewicht: $\sigma = 6{\cdot}123$).

Die Oberfläche von 1 g Präparat enthält $4{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$ gMol $PbCrO_4$-Moleküle ($= X$). Die letztere Angabe ($X$) wurde erhalten, indem man die Oberfläche durch das Produkt aus der Elementarfläche ($\Delta f$) und der Loschmidtschen Zahl ($6{\cdot}06 \cdot 10^{23}$) dividierte, wobei $\Delta f = \left(\frac{M}{6{\cdot}06 \cdot 10^{23} \cdot 6}\right)^{2/3}$ ($M$ = Molekulargewicht).

### 1. Adsorptionsmessungen.

Nach mehreren, teils mit Bleichromat, teils auch mit anderen Präparaten, mit Hilfe von verschiedenen Methoden durchgeführten Versuchen[1]) stellte sich heraus, daß man im vorliegenden Falle genaue Zahlen über die Adsorptionsverhältnisse des $Pb^{2+}$-Ions an $PbCrO_4$ nur mit Hilfe einer Methode erhalten kann, die die Messung sehr geringer Konzentrationen auch in kleinem Volumen erlaubt. Für diesen Zweck erwies sich der photoelektrische Colorimeter nach B. Lange[2]) als sehr geeignet. Es wurde ein solcher Apparat in einer von P. Roth[3]) modifizierten Ausführung verwandt[4]).

Die Arbeitsweise mit dem lichtelektrischen Colorimeter war die folgende: Die zu untersuchende, äußerst verdünnte $Pb^{2+}$-Lösung wurde unter regulierter Rührung in eine 0·1 mol. Natriumsulfidlösung gegeben, wobei die Zeit dieser Operation notiert und als Zeit $t = 0$ gewählt wurde. Nun wurde die Lichtabsorption der gefärbten Suspension fünf- bis sechsmal, etwa alle 30 Sekunden, gemessen und

[1]) Einzelheiten über die Adsorptionsmessungen sollen a. a. O. in einem anderen Zusammenhang mitgeteilt werden. [2]) Bendig, M. und Hirschmüller, H., Z. analyt. Ch. **92** (1933) 1. [3]) Roth, P., Ungarisches Patent Nr. 113286. [4]) Der Verfasser ist der hiesigen Firma Erdély & Szabó für die Überlassung eines Lange-Rothschen lichtelektrischen Colorimeters für die vorliegenden Untersuchungen zu großem Dank verpflichtet.

so eine Zeitabsorptionskurve konstruiert. Parallel wurde eine $Pb^{2+}$-Lösung bekannter, aber von der untersuchten nicht weit liegenden Konzentration ganz genau auf dieselbe Weise auf ihre Lichtabsorptionsfähigkeit untersucht. Die erhaltenen Zeitabsorptionskurven wurden nun auf die Zeit $t=0$ extrapoliert und die extrapolierten Werte miteinander verglichen. Diese Extrapolation hatte mehr den Charakter einer Korrektion wegen der (meistens nur sehr langsamen) Vergröberung der *PbS*-Teilchen und der dadurch bedingten allmählichen Zunahme der Lichtabsorption; doch war eine solche Korrektion insbesondere bei den etwas konzentrierteren Lösungen unbedingt nötig, wenn man die geforderte Genauigkeit erzielen wollte. Die Messungen waren auf diese Weise meistens mit einer Genauigkeit von etwa 1·5 bis 2% reproduzierbar, in günstigen Fällen war die Unsicherheit manchmal noch geringer.

Die Adsorptionsversuche selbst wurden derart ausgeführt, daß man Bleinitratlösungen verschiedener Konzentration je $^1/_2$ Stunde lang mit dem Bleichromat rührte (Rührgeschwindigkeit 450 bis 480 Umdrehungen in der Minute), dann durch Membranfilter abfiltrierte und die Konzentration des Filtrates mit dem lichtelektrischen Colorimeter bestimmte. Da die eigene Löslichkeit des Bleichromates mit dem Colorimeter nicht mehr nachgewiesen werden konnte, so muß die ganze Konzentrationsänderung vor und nach dem Adsorptionsversuch infolge der Adsorption eingetreten sein.

Es wurde je eine Versuchsreihe bei 0° C und bei 20° C Temperatur ausgeführt; die Resultate sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Aus den Angaben der Tabelle wurde die Zahl der Aktivstellen berechnet, indem man die einzelnen Zahlenwerte im Sinne der Langmuirschen Gleichung (4) linear miteinander kombinierte; dabei wurden die mit der kleinsten Konzentration ($10^{-5}$ gMol pro Liter) erhaltenen Zahlen, die etwas unsicher schienen, außer acht gelassen. Es ergab sich so:

$$\left.\begin{array}{l} 1/z=(8{\cdot}8\pm1{\cdot}3)\cdot10^5 \text{ pro 7 g } PbCrO_4 \text{ bei 0° C Temperatur} \\ \quad\ (8{\cdot}65\pm1{\cdot}8)\cdot10^5 \text{ pro 7 g } PbCrO_4 \text{ bei 20° C} \quad ,, \end{array}\right\} \text{ in (gMol)}^{-1}$$

Als Mittelwert für je 1 g Präparat hat man also:

$$(z)_{1\,g}=1{\cdot}64\cdot10^{-7}\ \text{gMol},$$

oder, unter Berücksichtigung der obigen mikroskopischen Daten erhält man: $\frac{1{\cdot}64\cdot10^{-7}}{4{\cdot}6\cdot10^{-6}}=0{\cdot}0356$ als den „aktiven Bruchteil" der Oberfläche.

Tabelle 1.

Versuche über die Adsorption von Bleinitrat an Bleichromat.

Adsorbent: 7 g $PbCrO_4$ in 70 cm³ Lösung.

| a) 0° C Temperatur | | | b) 20° C Temperatur | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Konzentration des $Pb(NO_3)_2$ in gMol/Liter | | Adsorption in Proz. | Konzentration des $Pb(NO_3)_2$ in gMol/Liter | | Adsorption in Proz. |
| vor der Adsorption | nach der Adsorption | | vor der Adsorption | nach der Adsorption | |
| $1{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ | $0{\cdot}35 \cdot 10^{-5}$ | 65 | $1{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ | $0{\cdot}48 \cdot 10^{-5}$ | 52 |
| $1{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ | $0{\cdot}38 \cdot 10^{-5}$ | 62 | $1{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ | $0{\cdot}52 \cdot 10^{-5}$ | 48 |
| $1{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ | $0{\cdot}72 \cdot 10^{-5}$ | 52 | $1{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ | $1{\cdot}05 \cdot 10^{-5}$ | 30 |
| $1{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ | $0{\cdot}75 \cdot 10^{-5}$ | 50 | $1{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ | $0{\cdot}95 \cdot 10^{-5}$ | 36·7 |
| $2{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ | $1{\cdot}04 \cdot 10^{-5}$ | 48 | $2{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ | $1{\cdot}38 \cdot 10^{-5}$ | 31 |
| $2{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ | $1{\cdot}06 \cdot 10^{-5}$ | 47 | $2{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ | $1{\cdot}36 \cdot 10^{-5}$ | 32 |
| $3{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ | $1{\cdot}74 \cdot 10^{-5}$ | 40·2 | $3{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ | $2{\cdot}09 \cdot 10^{-5}$ | 30·3 |
| $3{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ | $1{\cdot}70 \cdot 10^{-5}$ | 43·3 | $3{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ | $2{\cdot}06 \cdot 10^{-5}$ | 31·3 |
| $4{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ | $2{\cdot}65 \cdot 10^{-5}$ | 33·8 | $4{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ | $3{\cdot}07 \cdot 10^{-5}$ | 23·5 |
| $4{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ | $2{\cdot}63 \cdot 10^{-5}$ | 34·5 | $4{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ | $3{\cdot}10 \cdot 10^{-5}$ | 24·0 |
| $6{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ | $4{\cdot}52 \cdot 10^{-5}$ | 24·7 | $6{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ | $4{\cdot}76 \cdot 10^{-5}$ | 20·7 |
| $6{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ | $4{\cdot}56 \cdot 10^{-5}$ | 24·0 | $6{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ | $4{\cdot}72 \cdot 10^{-5}$ | 21·3 |
| $7{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ | $6{\cdot}17 \cdot 10^{-5}$ | 17·8 | $7{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ | $6{\cdot}38 \cdot 10^{-5}$ | 14·9 |
| $7{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ | $6{\cdot}18 \cdot 10^{-5}$ | 17·6 | $7{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ | $6{\cdot}31 \cdot 10^{-5}$ | 15·9 |
| $10{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ | $8{\cdot}66 \cdot 10^{-5}$ | 13·4 | $10{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ | $8{\cdot}75 \cdot 10^{-5}$ | 12·5 |
| $10{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ | $8{\cdot}64 \cdot 10^{-5}$ | 13·6 | $10{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ | $8{\cdot}74 \cdot 10^{-5}$ | 12·7 |
| $15{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ | $13{\cdot}40 \cdot 10^{-5}$ | 10·7 | $15{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ | $13{\cdot}60 \cdot 10^{-5}$ | 9·6 |
| $15{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ | $13{\cdot}40 \cdot 10^{-5}$ | 10·7 | $15{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ | $13{\cdot}60 \cdot 10^{-5}$ | 9·6 |

### 2. Messungen über die Dicke der NERNSTschen Adhäsionsschicht.

Nach BRUNNERS Angaben[1]) ist die Dicke der an die Teilchen adhärierenden Flüssigkeitsschicht keine universelle Größe, sondern sie hängt im allgemeinen auch von den besonderen Versuchsbedingungen und auch von den geometrischen Verhältnissen der Anordnung ab. Es konnte also diese Größe nicht aus anderen Messungen übernommen werden, sondern sie mußte unter denselben Bedingungen, die bei den weiter unten zu beschreibenden radioaktiven Versuchen vorhanden waren, gesondert gemessen werden.

Zunächst wurde eine Bestimmung von $\delta$ aus der Auflösungsgeschwindigkeit des obigen Bleichromates in verdünnten Salpetersäurelösungen, dann eines oberflächenreichen Bleisulfatpräparates in

[1]) BRUNNER, E., loc. cit.

reinem Wasser (Konzentrationsmessung mit dem lichtelektrischen Colorimeter) versucht. Es ergaben sich Werte für $\delta$ zwischen etwa $0{\cdot}5-1{\cdot}5\cdot10^{-2}$ cm, die Unsicherheit der Messungen war aber zu groß, wahrscheinlich wegen der sehr großen spezifischen Oberflächen und der dadurch bedingten zu großen Auflösungsgeschwindigkeit. Die endgültigen Messungen wurden daher mit kristallisierter Benzoesäure ausgeführt.

Zu diesem Zweck wurden große Kristalle gezüchtet, indem man eine heiße wässerige Benzoesäurelösung ganz langsam abkühlen ließ. Die großen Kristallblätter wurden getrocknet, dann ihre Oberflächen einzeln gemessen und nun jedes Kristallblättchen in eine bestimmte Zahl kleiner Kristallstücke zerschnitten. Bei Kenntnis der Dicke der Blättchen konnte die endgültige Gesamtoberfläche pro Gramm Präparat leicht und mit ziemlich großer Genauigkeit ermittelt werden.

Die Resultate der Auflösungsversuche mit diesem Präparat sind in der Tabelle 2 enthalten. Die Versuchsreihe wurde nicht mit reinem Wasser begonnen, sondern mit einer Benzoesäurelösung, deren Konzentration ($c_0$) nicht allzuweit von der Sättigungskonzentration entfernt war; dies hatte den Zweck, eine zu starke Korrosion der Kristalle zu vermeiden. Die Versuche selbst wurden in der Weise durchgeführt, daß man abgewogene, gleiche Mengen des Kriställchenpräparates verschiedene Zeit lang mit Benzoesäurelösungen von der Anfangskonzentration $c_0$ rührte (Rührgeschwindigkeit 450 bis 480 Umdrehungen in der Minute mit einem einfachen Propeller-Glasrührer).

Tabelle 2. Auflösung von kristallisierter Benzoesäure in Wasser bei 0° C Temperatur.

Menge der Kristalle in je einem Versuch: 0·1761 g. Oberfläche der Kristalle in je einem Versuch: 42·68 cm². Gleichgewichtskonzentration ($C$) $= 13{\cdot}93\cdot10^{-6}$ gMol pro Kubikzentimeter. Anfangskonzentration ($c_0$) $= 9{\cdot}832\cdot10^{-6}$ gMol pro Kubikzentimeter. Volumen der Flüssigkeit ($v$) $= 100$ cm³.

| $t$ in Minuten | Konzentration der Lösung zur Zeit $t$ in gMol pro cm³ ($c$) | $A = \frac{v}{t}\cdot\log\frac{C-c_0}{C-c}$ |
|---|---|---|
| 5 | $10{\cdot}29\cdot10^{-6}$ | 1·03 |
| 10 | $10{\cdot}57\cdot10^{-6}$ | 0·93 |
| 18 | $10{\cdot}92\cdot10^{-6}$ | 0·75 |
| 30 | $11{\cdot}51\cdot10^{-6}$ | 0·76 |
| 45 | $11{\cdot}86\cdot10^{-6}$ | 0·66 |
| 60 | $12{\cdot}41\cdot10^{-6}$ | 0·71 |
| | | Mittelwert: 0·807 |

dann die Lösung schnell absaugte und das Filtrat mit $^1/_{20}$ norm. *NaOH* und Phenolphthalein als Indikator titrierte.

Nach der Formel: $\delta = 3\,DF/A \cdot 10^{-4}$ cm (E. BRUNNER, loc. cit.) ergibt sich: $\delta = 1{\cdot}03 \cdot 10^{-2}$ cm bei 0° C Temperatur[1]). Dieser Wert ist merklich größer, als der von BRUNNER erhaltene ($0{\cdot}2 \cdot 10^{-2}$ cm bei 20° C, mit einem Temperaturkoeffizienten 1/1·5 pro 10°, also $0{\cdot}45 \cdot 10^{-2}$ cm bei 0° C), doch läßt sich dieser Unterschied dadurch erklären, daß in unseren Systemen die Kristallteilchen nicht fixiert waren, sondern sie konnten teilweise den Strömungsrichtungen der Flüssigkeitsteilchen folgen, und deshalb war die relative Geschwindigkeit zwischen Kristallteilchen und Flüssigkeit kleiner als in der BRUNNERschen Anordnung.

### 3. Messungen über die Löslichkeit des Bleichromates in verdünnten Salpetersäurelösungen.

Die radioaktiven Versuche über die Einlagerung des *ThB* in das Kristallpulver mußte durchweg bei Anwesenheit einer geringen Menge von Salpetersäure durchgeführt werden, um die Bildung von „Radiokolloiden" zu vermeiden[2]). Da nun die Salpetersäure die Löslichkeit des Bleichromates sehr stark beeinflußt, konnten bei der Berechnung der obigen Geschwindigkeitsgrößen $w_1$ bzw. $w$ die bekannten, mit reinem Wasser ermittelten Löslichkeitswerte des Bleichromates nicht einmal näherungsweise verwandt werden, sondern man mußte die Löslichkeit von Fall zu Fall gesondert messen. Die Messung wurde im Falle von $1{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$ norm. Salpetersäure mit Hilfe des lichtelektrischen Colorimeters, und im Falle von $4 \cdot 10^{-4}$ norm. Salpetersäure mit Hilfe der HEVESY-PANETHschen radioaktiven Indikatormethode[3]), unter Verwendung von *RaD* als Indikator durchgeführt, und zwar mit folgendem Resultat:

Löslichkeit des $PbCrO_4$ bei Anwesenheit von $1{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$ norm. $HNO_3$ bei 0° C: $6{\cdot}5 \cdot 10^{-9}$,

Löslichkeit des $PbCrO_4$ bei Anwesenheit von $1{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$ norm. $HNO_3$ bei 20° C: $1{\cdot}3 \cdot 10^{-8}$,

Löslichkeit des $PbCrO_4$ bei Anwesenheit von $4{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$ norm. $HNO_3$ bei 0° C: $2{\cdot}37 \cdot 10^{-9}$,

[1]) $D = 0{\cdot}75$ cm²/Tag; für das Bleichromat wurde in den weiter unten durchgeführten Rechnungen die bekannte Diffusionskonstante des Bleinitrates, das ist 0·71 cm²/Tag, angenommen. [2]) HAHN, O. und IMRE, L., Z. physik. Chem. **144** (1929) 173. [3]) v. HEVESY, G. und PANETH, F., Z. anorg. allg. Chem. **82** (1913) 323.

alles in absoluten Einheiten, d. h. in gMol pro Kubikzentimeter ausgedrückt (wie es ja bei der Berechnung der Absolutwerte von $w$, $w_1$ und $w_{-1}$ nach den obigen Formeln nötig ist).

**4. Radioaktive Messungen über den zeitlichen Verlauf der Einlagerung von *ThB* in die Oberflächenschichten von Bleichromat-Kristallpulvern.**

Die radioaktive Arbeitsmethode ist in den früheren Mitteilungen des Verfassers beschrieben worden, hier sei nur die Bemerkung gemacht, daß die Suspensionen bei der betreffenden Temperatur mit der betreffenden Versuchslösung noch vor dem eigentlichen Versuch etwa 20 bis 25 Minuten lang vorgerührt wurden. Dieses Vorrühren hatte einerseits den Zweck, in allen Teilen des Systems ein möglichst vollkommenes Lösungs- und Temperaturgleichgewicht herzustellen, andererseits um eventuell noch vorhandene Aggregate von Kriställchen zu zerteilen und die ganze, überhaupt verfügbare Oberfläche zu benetzen. Dann erst wurden die Suspensionen mit dem *ThB* versetzt und der eigentliche Versuch begonnen. Die Rührgeschwindigkeit schwankte auch hier zwischen etwa 450 und 480 Umdrehungen in der Minute.

Die Resultate sind in den Tabellen 3 bis 6 enthalten. In dem unteren Teil einer jeden Tabelle sind die Geschwindigkeitsgrößen $a_1$ und $a_2$, die aus den experimentellen Daten nach der in der ersten Arbeit dieser Serie dargelegten graphischen Methode hergeleitet wurden[1]), und unter diesen die nach den Formeln (9) bzw. (11) berechneten Geschwindigkeitsgrößen $\beta_1$ und $\beta_2$, bzw. $\gamma_1$ und $\gamma_2$ in reziproken Stunden ($h^{-1}$) angeführt. Es ist ersichtlich, daß in den Fällen, wo die für den anfänglichen, schnelleren Teil des Vorganges charakteristischen Geschwindigkeitsgröße ($a_1$) gemessen werden konnte (Tabelle 3 und 6), diese wenigstens größenordnungsmäßig (in Tabelle 6 auch ziemlich genau) mit $\gamma_1$ übereinstimmt, und auch in den beiden anderen Fällen (Tabelle 4 und 5), wo der erste, sehr schnelle Teil des Vor-

[1]) Bei der graphischen Darstellung der Daten der Tabellen im Sinne der in der ersten Arbeit diskutierten empirischen Gleichung: $y - y_\infty = A_1 \cdot e^{-a_1 t} + A_2 \cdot e^{-a_2 t}$ wird man finden, daß die nach einer längeren Zeit (etwa von 1 bis 1·5 Stunden an) erhaltenen experimentellen Befunde nicht mehr gut durch diese Gleichung dargestellt werden können, sondern der Prozeß scheint auch weiterzugehen, mit einer kleineren Geschwindigkeit. Dies dürfte dafür sprechen, daß das *ThB* allmählich dann auch in die dritte und eventuell noch tiefer liegende Gitterschichten eingeschlossen werden kann, doch ist dies eine Frage nach den weiteren Einzelheiten des Einlagerungsvorganges, die uns hier — da eben die ersten Teile des Oberflächenvorganges das Hauptproblem bilden — nur von geringer Bedeutung sind.

ganges nur unsicher erfaßt werden konnte[1]), eine weitaus größere Wahrscheinlichkeit für die Übereinstimmung mit den Formeln (11) als mit den Formeln (8) besteht. Auch die den langsameren Teil des Vorganges darstellende Geschwindigkeitsgröße ($a_2$), die in allen vier Systemen mit Sicherheit gemessen werden konnte, stimmt unvergleichlich viel besser mit $\gamma_2$ als mit $\beta_2$.

Tabelle 3. Radioaktive Messungen über die Geschwindigkeit der Einlagerung von $Pb^{2+}$-Ionen in die Oberflächenschichten des Bleichromates. Suspension: 0·2 g $PbCrO_4$ in 50 cm³ Lösung; Temperatur: 0° C; $HNO_3 = 1{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$ norm.

| Zeit in Std. | Eingelagerte Menge ($x$) in Proz. | Zeit in Std. | Eingelagerte Menge ($x$) in Proz. | Zeit in Std. | Eingelagerte Menge ($x$) in Proz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·015 | 43·1 | 0·20 | 68·5 | 0·80 | 82·2 |
| 0·02 | 45·2 | 0·25 | 71·7 | 1·00 | 84·1 |
| 0·03 | 52·9 | 0·30 | 72·9 | 1·20 | 82·4 |
| 0·05 | 57·8 | 0·35 | 74·7 | 1·50 | 83·3 |
| 0·07 | 61·4 | 0·45 | 76·4 | 1·80 | 85·2 |
| 0·10 | 63·2 | 0·60 | 80·3 | 2·50 | 86·2 |
| 0·15 | 67·3 | | | 3·00 | 85·8 |
| | | | | 4·00 | 86·0 |

$a_1 = 57{\cdot}50\ h^{-1}$; $a_2 = 2{\cdot}51\ h^{-1}$ | $w = 0{\cdot}827\ h^{-1}$
$\beta_1 = 2{\cdot}47\ h^{-1}$; $\beta_2 = 0{\cdot}19\ h^{-1}$ | $w_1 = 65{\cdot}76\ h^{-1}$; $w_{-1} = 23{\cdot}23\ h^{-1}$; $\alpha = 0{\cdot}10$
$\gamma = 89{\cdot}21\ h^{-1}$; $\gamma_2 = 1{\cdot}44\ h^{-1}$

Tabelle 4. Radioaktive Messungen über die Geschwindigkeit der Einlagerung von $Pb^{2+}$-Ionen in die Oberflächenschichten des Bleichromates. Suspension: 0·2 g $PbCrO_4$ in 50 cm³ Lösung; Temperatur: 20° C; $HNO_3 = 1{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$ norm.

| Zeit in Std. | Eingelagerte Menge ($x$) in Proz. | Zeit in Std. | Eingelagerte Menge ($x$) in Proz. | Zeit in Std. | Eingelagerte Menge ($x$) in Proz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·015 | 44·3 | 0·20 | 72·9 | 0·80 | 81·5 |
| 0·02 | 48·2 | 0·25 | 75·1 | 1·20 | 82·8 |
| 0·03 | 56·8 | 0·30 | 78·2 | 2·00 | 85·2 |
| 0·05 | 57·9 | 0·40 | 79·6 | 2·80 | 85·0 |
| 0·07 | 63·3 | 0·50 | 82·4 | 3·50 | 85·3 |
| 0·10 | 67·9 | 0·60 | 83·1 | | |
| 0·15 | 69·1 | 0·70 | 84·3 | | |

$a_1 >$ etwa 100 (nicht genau meßbar); $a_2 = 4{\cdot}84\ h^{-1}$;
$\beta_1 = 9{\cdot}98\ h^{-1}$; $\beta_2 = 1{\cdot}98\ h^{-1}$ | $w_1 = 147{\cdot}96\ h^{-1}$; $w_{-1} = 104{\cdot}54\ h^{-1}$
$\gamma_1 = 254{\cdot}34\ h^{-1}$; $\gamma_2 = 5{\cdot}60\ h^{-1}$ | $w = 3{\cdot}72\ h^{-1}$; $\alpha = 0{\cdot}05$.

[1]) In den beiden Systemen, auf die sich die Tabelle 4 und 5 beziehen, konnte praktisch nur noch dieser zweite, langsamere Teilprozeß mit genügender Genauigkeit verfolgt werden. Solche Fälle, in denen der ganze Vorgang praktisch als nur eine monomolekulare Reaktion dargestellt werden kann, wurde vom Verfasser manchmal auch bei der Einlagerung von $ThB$ in $BaSO_4$ gefunden.

Tabelle 5. Radioaktive Messungen über die Geschwindigkeit der Einlagerung von $Pb^{2+}$-Ionen in die Oberflächenschichten des Bleichromates. Suspension: 0·1 g $PbCrO$ in 50 cm³ Lösung. Temperatur: 20° C. $HNO_3 = 1{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$ norm.

| Zeit in Std. | Eingelagerte Menge ($x$) in Proz. | Zeit in Std. | Eingelagerte Menge ($x$) in Proz. | Zeit in Std. | Eingelagerte Menge ($x$) in Proz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·015 | 29·4 | 0·20 | 59·9 | 0·75 | 72·8 |
| 0·02 | 36·0 | 0·25 | 63·8 | 1·00 | 72·0 |
| 0·03 | 41·4 | 0·30 | 63·7 | 1·60 | 70·6 |
| 0·05 | 42·3 | 0·35 | 66·5 | 2·00 | 74·4 |
| 0·06 | 47·9 | 0·40 | 65·5 | 2·80 | 74·4 |
| 0·10 | 51·4 | 0·50 | 68·8 | 3·50 | 74·2 |
| 0·15 | 54·1 | 0·60 | 71·3 | | |

$a_1 \approx$ etwa 80 (unsicher!) $h^{-1}$; $a_2 = 3{\cdot}54\ h^{-1}$;
$\beta_1 = 9{\cdot}87\ h^{-1}$; $\beta_2 = 1{\cdot}74\ h^{-1}$ } $w_1 = 73{\cdot}98\ h^{-1}$; $w_{-1} = 104{\cdot}54\ h^{-1}$
$\gamma_1 = 180{\cdot}76\ h^{-1}$; $\gamma_2 = 5{\cdot}19\ h^{-1}$ } $w = 3{\cdot}72\ h^{-1}$; $\alpha = 0{\cdot}05$.

Tabelle 6. Radioaktive Messungen über die Geschwindigkeit der Einlagerung von $Pb^{2+}$-Ionen in die Oberflächenschichten des Bleichromates. Suspension: 0·05 g $PbCrO_4$ in 50 cm³ Lösung. Temperatur: 0° C. $HNO_3 = 4 \cdot 10^{-4}$ norm.

| Zeit in Std. | Eingelagerte Menge ($x$) in Proz. | Zeit in Std. | Eingelagerte Menge ($x$) in Proz. | Zeit in Std. | Eingelagerte Menge ($x$) in Proz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·025 | 33·9 | 0·25 | 57·8 | 1·20 | 69·7 |
| 0·04 | 38·2 | 0·30 | 58·4 | 1·50 | 70·4 |
| 0·06 | 45·0 | 0·35 | 59·2 | 1·90 | 71·9 |
| 0·10 | 47·1 | 0·45 | 61·2 | 2·40 | 73·6 |
| 0·15 | 52·8 | 0·60 | 63·3 | 2·80 | 74·4 |
| 0·20 | 73·8 | 0·70 | 64·1 | 3·60 | 72·4 |
| | | 1·00 | 65·7 | 4·50 | 71·8 |
| | | | | 5·20 | 75·2 |

$a_1 = 22{\cdot}90\ h^{-1}$; $a_2 = 0{\cdot}94\ h^{-1}$;
$\beta_1 = 0{\cdot}87\ h^{-1}$; $\beta_2 = 0{\cdot}07\ h^{-1}$ } $w_1 = 16{\cdot}44\ h^{-1}$; $w_{-1} = 8{\cdot}47\ h^{-1}$;
$\gamma_1 = 25{\cdot}02\ h^{-1}$; $\gamma_2 = 0{\cdot}50\ h^{-1}$ } $w = 0{\cdot}302\ h^{-1}$; $\alpha = 0{\cdot}05$.

Diese Übereinstimmung der experimentellen Geschwindigkeiten mit $\gamma_1$ bzw. $\gamma_2$ dürfte dafür sprechen, daß der ganze Prozeß durch das Gleichungssystem (10) mit ziemlich guter Näherung erfaßt wird, daß also der PANETHsche Verteilungszustand (die „zweite Adsorptionsstufe" nach dem Verfasser) nicht über einen noch schnelleren Vorgang hindurch erreicht wird, sondern der Oberflächenvorgang beginnt schon mit solchen Austauschprozessen und gleichzeitig (nicht aber vorangehend!) mit LANGMUIRschen Anlagerungen (wenn nämlich die Oberfläche eine nicht vernachlässigbare Zahl von Aktivstellen enthält). Diese beiden Prozesse lassen sich bei so oberflächen-

reichen, künstlich hergestellten, dabei aber ausgesprochen kristallinen Salzpulvern, wie das hier verwandte Bleichromat war, auf Grund ihrer Geschwindigkeiten nicht gegeneinander abgrenzen, wenigstens dann nicht, wenn das System ein „Selbstadsorptionssystem" ist.

Eine solche Abgrenzung ist wohl denkbar, wenn der Austauschprozeß nicht „unendlich schnell" erfolgt, sondern — im Gegensatz zu der eigentlichen, LANGMUIRschen Adsorption — eine von Null merklich verschiedene Aktivierungsenergie erfordert, wie dies bei schwerlöslichen Kristallen im Falle der Einlagerung von fremden Ionen (z. B. Actinium an Bariumsulfat) von vornherein nicht ausgeschlossen erscheinen dürfte. In solchen Fällen ließe sich eine gut definierte „erste Adsorptionsstufe", d. h. eine wahre, im LANGMUIRschen Sinne genommene Adsorption gegenüber allen anderen Prozessen der Grenzschicht unmittelbar abgrenzen[1]). Zur endgültigen Entscheidung dieser Frage reicht aber das bisherige experimentelle Material nicht aus[2]).

Es besteht aber schon nach den bisherigen Untersuchungen die Möglichkeit, die bei der wahren, LANGMUIRschen Adsorption ausschlaggebende Größe, nämlich die Zahl der Aktivstellen ($z$) radiochemisch mit Hilfe von kinetischen Messungen zu bestimmen. Denn im Prinzip ist es immer möglich, durch geeignete Wahl der Substanzmenge, des Volumens und der Temperatur solche Bedingungen zu schaffen, daß beide Geschwindigkeitsgrößen ($a_1$) und ($a_2$) gemessen werden können, aus welchen dann — unter Zugrundelegung des Gleichungssystems (10) — die Größe $w$ und damit nach Formel (5)

[1]) In einer früheren Abhandlung über die molekulare Struktur von Kristalloberflächen (Z. physik. Chem. (A) **171** (1934) 239) hat der Verfasser von der Annahme Gebrauch gemacht, daß auch in Selbstadsorptionssystemen sich eine gut definierte „erste Adsorptionsstufe" gegenüber dem Austausch experimentell abgrenzen läßt, indem man die Zeitkurven der Ioneneinlagerung auf die Zeit $t=0$ extrapoliert. Nach unseren neueren Resultaten scheint es ziemlich sicher festzustehen, daß eine solche Extrapolation die PANETHsche Austauschverteilung (und nicht die LANGMUIRsche Adsorption) lieferte, um so mehr, als nach den obigen Gleichungen in den dort beschriebenen Systemen der Austausch außerordentlich schnell vor sich gegangen sein muß. Vielleicht liegt wohl darin der Grund für gewisse quantitative Unstimmigkeiten in der Größenordnung und Reihenfolge der experimentell gefundenen Phasenvolumina, auf welche Unstimmigkeiten dort hingewiesen wurde. [2]) Nach L. DE BROUCKÈRE (Bull. Soc. chim. Belgique **45** (1936) 284) soll in solchen „Nicht-Selbstadsorptionssystemen" auch die Anlagerung („adsorption proprement dite") selbst eine längere Zeit beanspruchen; doch bedarf diese Frage noch der Klärung.

auch die Zahl ($z$) hergeleitet werden kann. Dieses Verfahren wird sich wohl auch im Falle eines sehr geringen Wertes von $z$ durchführen lassen, wenn also keine anderen chemischen oder physikalischen Methoden mehr in Frage kommen können.

Aber auch bei Messungen der Oberflächengröße können die obigen kinetischen Betrachtungen mit Vorteil herangezogen werden, insbesondere dann, wenn nicht alle Oberflächenionen austauschbar sind (oder vielleicht wohl richtiger gesagt: wenn zum Austausch eine Aktivierungsenergie nötig ist), wie es z. B. bei natürlichen Kristallpulvern oft der Fall ist[1]). Nach unseren Vorstellungen muß auch in solchen Fällen, wenn nämlich die Geschwindigkeitsgrößen $w_1^*$ und $w_{-1}^*$ sehr klein sind, ihr Verhältnis dasselbe liefern wie das Verhältnis $w_1/w_{-1} = X/C \cdot v$, d. h. die Gesamtmenge der in der Oberfläche befindlichen Atome ($X$). Über diese Anwendungen soll in späteren Arbeiten berichtet werden.

Es möge dem Verfasser gestattet sein, der Ungarischen Naturwissenschaftlichen Stiftung den besten Dank für die materielle Unterstützung der Arbeit auszusprechen.

[1]) Paneth, F. und Thimann, W., Ber. dtsch. chem. Ges. (2) **57** (1924) 1215.

Budapest (Ungarn), Radiologisches Institut der Pázmány Peter-Universität.

# Die Dissoziationskonstante der Essigsäure und das Ionenprodukt des Lösungsmittels in Wasser—Äthylalkohol-Gemischen.

Von

**S. Kilpi** und **H. Warsila.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 27. 8. 36.)

Die Dissoziationskonstante der Essigsäure und das Säure-Basen-Ionenprodukt des Lösungsmittels werden in verschiedenen Wasser—Äthylalkohol-Gemischen aus der Titrierkurve der Essigsäure bestimmt. Sowohl die Dissoziationskonstante der Essigsäure als das Ionenprodukt des Lösungsmittels nehmen stark ab beim Vermindern des Wassergehaltes des Gemisches. Die Konstanten scheinen in Beziehung zur Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels zu stehen. Nach den Werten der Dissozistionskonstante der Essigsäure und des Ionenproduktes nimmt die Titrierbarkeit von Essigsäure mit der Zunahme der Alkoholkonzentration zuerst bei kleinem Alkoholgehalt ab. In den an Alkohol reicheren Lösungen nimmt sie mit der Alkoholkonzentration wieder zu. Die Verdrängungstitration von Essigsäure aus ihrem Salz ist vom Lösungsmittel in höherem Grade abhängig als die Titration von Essigsäure mit einer Base. Deren Genauigkeit wächst durchweg mit der Alkoholkonzentration des Gemisches.

## Einleitung.

Die Dissoziation der Säuren und Basen ist stark vom Lösungsmittel abhängig. Das beruht zum Teil auf dem eigenen Säure-Basencharakter des Lösungsmittels, weshalb eine Base bzw. Säure in den verschiedenen Lösungsmitteln in ganz verschiedener Form vorhanden sein kann. Auf diesen Einfluß kann zu einem großen Teil z. B. die Tatsache zurückgeführt werden, daß schwache Basen, die in Wasser untitrierbar sind, sich in Eisessig als gut titrierbare Basen verhalten. Aber daneben wird die Dissoziation natürlich auch von der dissoziierenden Wirkung des Lösungsmittels beeinflußt, die ihrerseits in Beziehung zu der Dielektrizitätskonstante zu stehen scheint. Zur Untersuchung der genannten beiden Einflüsse sollen die Dissoziationskonstanten der Säuren und Basen in verschiedenen in ihrem Charakter möglichst voneinander abweichenden Lösungsmitteln bestimmt werden.

Im folgenden werden Bestimmungen der Dissoziationskonstante von Essigsäure aus der Titrierkurve in den Wasser—Äthylalkohol-Gemischen mitgeteilt. Die Untersuchung der Dissoziationsverhältnisse der Säuren und Basen in Wasser—Alkohol-Gemischen ist in

analytischer Hinsicht von besonderem Interesse. Denn einige Säure-Basen-Titrationen scheinen in alkoholischer Lösung mit größerer Schärfe ausführbar zu sein als in Wasserlösung.

Neben der Dissoziationskonstante der Essigsäure konnte nach der von uns angewendeten Methode auch das für die Berechnung der Säure—Basen-Gleichgewichte wichtige Säure—Basen-Ionenprodukt der Wasser—Alkohol-Gemische bestimmt werden.

### Die Bestimmung der Konstanten.

Die Konstanten wurden aus der Titrierkurve nach der früher angegebenen Methode ermittelt[1]). Für die Bestimmung der Dissoziationskonstante der Säuren und Basen ist insbesondere in den nichtwässerigen Lösungsmitteln deren Berechnung aus der Titrierkurve in mehrfacher Hinsicht geeignet. Z. B. haben die unbekannten und bis auf weiteres meistens unberechenbaren Diffusionspotentiale hier einen geringeren Einfluß auf die Berechnungsresultate, als sie bei der Bestimmung der Dissoziationskonstanten aus den potentiometrischen Messungen im allgemeinen haben.

In dem vorliegenden Falle sind die Voraussetzungen erfüllt für die Berechnung der Dissoziationskonstante $K_A$ der Säure aus dem Potentialsprungwert im Anfang der Titration mit Hilfe der Gleichung:

$$P_a = 4{\cdot}6\sqrt{K_A c_a}, \tag{1}$$

in der $P_a$ die aus dem Potentialsprung zu berechnende Pufferkapazität und $c_a$ die Konzentration der Säure im Anfang der Titration sind. Weil in der bezüglichen Lösung die Elektrolytkonzentration wegen der geringen Dissoziation der Säure sehr klein ist, ist der für die Dissoziationskonstante sich ergebende Wert nahe gleich dem bei unendlicher Verdünnung.

Am Äquivalenzpunkt gilt:

$$P_e = 4{\cdot}6\sqrt{c_e K_l / K_A}, \tag{2}$$

wo $K_l$ das Säure—Basen-Ionenprodukt des Lösungsmittels und $c_e$ die stöchiometrische Konzentration der Säure (bzw. die Konzentration des Salzes derselben) am Äquivalenzpunkt ist. $P_e$ ist der bezügliche Wert der Pufferkapazität. Die Elektrolytkonzentration ist hierbei größer als bei der Berechnung von $K_A$ nach (1). Aber in den bei den Messungen vorkommenden Konzentrationen ist anzunehmen,

[1]) Kilpi, Suomen Kemistilehti (B) **9** (1936) 7, 9. Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 116.

daß $K_t$ und $K_A$ von der Elektrolytkonzentration Null ab sich in gleicher Weise mit der Elektrolytkonzentration verändern, weshalb $K_t/K_A$ konstant bleibt. Auch der für $K_t$ sich ergebende Wert liegt deshalb wahrscheinlich nahe dem bei unendlicher Verdünnung. In den Messungen wurde immer auf die Konstanz von $K_t/K_A$ geprüft durch Verändern der Konzentration.

Zur Bestimmung von $K_A$ und $K_t/K_A$ wurde der Potentialsprung beim Zufügen von Natriumalkoholat (bzw. -hydroxyd) oder Salzsäure zu einer Essigsäure- bzw. Natriumacetatlösung von bestimmter Konzentration gemessen.

Voraussetzung für die exakte Gültigkeit von (1) und (2) ist, daß die zugefügte Säure bzw. Base in der Lösung als vollkommen dissoziiert angenommen werden darf. Das kann geprüft werden durch Messen der Pufferkapazität in halbneutralisierter Lösung, die Essigsäure und Natriumacetat in äquimolekularem Verhältnis enthält. In einer solchen Lösung soll bei vollständiger Dissoziation der zugefügten Säure bzw. Base gelten:

$$P = 0{\cdot}575\, c, \tag{3}$$

wo $c$ die gesamte stöchiometrische Konzentration der zu titrierenden Säure und demnach die Summe der Konzentrationen von freier Essigsäure und deren Salz ist. Im Falle der Assoziation bzw. der unvollständigen Dissoziation gibt die Messung einen größeren Wert für die Pufferkapazität, als sich nach (3) ergibt.

Außer in dieser Weise kann auf eine unvollständige Dissoziation auch geprüft werden durch Vergleichen der beim Zufügen von Salzsäure und Natriumalkoholat bestimmten Pufferkapazitätswerte miteinander. Bei vollständiger Dissoziation sind diese regelmäßig gleich groß. In Essigsäurelösung ist anzunehmen, daß bei unvollständiger Dissoziation die Dissoziation des zugefügten Natriumalkoholats vollständiger ist als die der Salzsäure, weil in saurer Lösung die Konzentration der Basen-Anionen klein ist. Am Äquivalenzpunkt ist die Lösung basisch, weshalb zu erwarten ist, daß die Dissoziation der Salzsäure an diesem verhältnismäßig vollständiger ist.

Wie aus den Tabellen ersichtlich, in denen die Messungsresultate angegeben sind, ist der Potentialsprung in den an Alkohol reicheren Gemischen beim Zufügen von Salzsäure verschieden von den beim Zufügen von Natriumalkoholat auftretenden. Dem Gesagten entsprechend, bekommt man in der Essigsäurelösung mit Natriumalkoholat und in der Natriumacetatlösung mit Salzsäure kleinere

Pufferkapazitätswerte. In Anbetracht der sehr kleinen zugefügten Menge von Meßflüssigkeit darf angenommen werden, daß Natriumalkoholat in der Essigsäurelösung und Salzsäure in der Natriumacetatlösung als vollständig dissoziiert vorhanden sind. Bei der Berechnung von $K_A$ und $K_l/K_A$ wurde immer der kleinere Pufferkapazitätswert angewendet.

In den wasserreicheren Gemischen stimmen die Potentialsprünge beim Zufügen von Natriumalkoholat (-hydroxyd) und Salzsäure miteinander überein. Auch stimmt in diesen Gemischen die gemessene Pufferkapazität der halb neutralisierten Lösung mit der nach (3) berechneten überein, während man für sie in den mehr Alkohol enthaltenden Gemischen etwas zu große Werte bekommt.

Die erhaltenen Werte sind in den untersuchten Konzentrationen innerhalb der Meßfehler konstant, unabhängig von der Konzentration der Säure. In der Tabelle 1 sind die Konstanten in 99·58%igem Alkohol angegeben. Die Messungen wurden in verdünnteren als in 0·025 norm. Lösungen nicht ausgeführt, weil das Potential sich in diesen sehr langsam einstellte.

Tabelle 1.

| $c$ | $K_A$ | $K_l/K_A$ |
|---|---|---|
| 0·100 | $2{\cdot}11\cdot10^{-10}$ | $2{\cdot}07\cdot10^{-10}$ |
| 0·050 | $2{\cdot}01\cdot10^{-10}$ | $1{\cdot}95\cdot10^{-10}$ |
| 0·025 | $2{\cdot}23\cdot10^{-10}$ | $2{\cdot}30\cdot10^{-10}$ |

**Die Abhängigkeit der Dissoziationskonstante und der Titrierbarkeit vom Lösungsmittel.**

In der Tabelle 2 sind die Dissoziationskonstanten in den verschiedenen untersuchten Wasser—Äthylalkohol-Gemischen angegeben. Sowohl $K_A$ als $K_l$ vermindern sich stark mit der Zunahme des Alkoholgehaltes.

Tabelle 2.

| Gew.% Wasser | $K_A$ | $K_l/K_A$ | $K_l$ |
|---|---|---|---|
| 0·42 | $2{\cdot}11\cdot10^{-10}$ | $2{\cdot}11\cdot10^{-10}$ | $4{\cdot}45\cdot10^{-20}$ |
| 2·13 | $5{\cdot}51\cdot10^{-10}$ | $2{\cdot}92\cdot10^{-10}$ | $1{\cdot}61\cdot10^{-19}$ |
| 6·75 | $7{\cdot}90\cdot10^{-9}$ | $5{\cdot}41\cdot10^{-10}$ | $4{\cdot}27\cdot10^{-18}$ |
| 19·59 | $6{\cdot}07\cdot10^{-8}$ | $1{\cdot}11\cdot10^{-9}$ | $6{\cdot}74\cdot10^{-17}$ |
| 53·35 | $1{\cdot}68\cdot10^{-6}$ | $9{\cdot}33\cdot10^{-10}$ | $1{\cdot}57\cdot10^{-15}$ |
| 100 | $1{\cdot}76\cdot10^{-5}$ [1] | $5{\cdot}60\cdot10^{-10}$ | $10^{-14}$ |

[1]) Dieser Wert wurde in später mitzuteilenden Messungen aus der Titrierkurve (bei 25° C) erhalten. Er stimmt mit dem für die Dissoziationskonstante der Essigsäure in Wasserlösung früher nach anderen Methoden erhaltenen Wert überein.

MICHAELIS und MIZUTANI[1]) haben die Dissoziationskonstante der Essigsäure in den Wasser—Äthylalkohol-Gemischen aus dem Potential der Wasserstoffelektrode in halbneutralisierter Essigsäurelösung bestimmt, mit Anwendung von Wasserstoff—Standardacetatelektrode (in Wasser) als Bezugselektrode. Die „reduzierte" Dissoziationskonstante $a_{H^+}C_A^-/C_S$ von MICHAELIS und MIZUTANI ist in den an Alkohol reicheren Gemischen größer als die von uns ermittelte Dissoziationskonstante. Der Unterschied wird hauptsächlich dadurch verursacht, daß die auf Wasserlösung bezogene Wasserstoffionenaktivität $a_{H^+}$ der „reduzierten" Dissoziationskonstante mit der Zunahme des Alkoholgehaltes des Gemisches wächst (vgl. S. 433). Beim Vermindern des Alkoholgehaltes nähern sich die Werte von MICHAELIS und MIZUTANI und die von uns ermittelten einander.

Nach dem kleinen Wert von $K_A$ in der Alkohollösung zu schließen[2]) ist die Verdrängungstitration von Essigsäure aus ihrem Salz in der Alkohollösung genauer als in der Wasserlösung. Wie experimentell gezeigt worden ist, ist dies der Fall in bezug auf die Verdrängungstitration von Ammoniak aus den Ammoniumsalzen, die in alkoholischer Lösung beim Anwenden von Phenolphthalein als Indikator gelingt[3]). Wie die von uns ausgeführten vorläufigen potentiometrischen Titrationen zeigen, ist auch die Dissoziation von Ammoniak in alkoholischer Lösung in Vergleich mit der in Wasserlösung sehr gering. Weil dies wahrscheinlich bei allen schwachen Säuren und Basen der Fall ist, ist zu vermuten, daß die Verdrängungstitration im allgemeinen in alkoholischer Lösung besser gelingt als in der Wasserlösung.

Der Wert von $K_l/K_A$, der für die Titrierbarkeit von Essigsäure mit Basen maßgebend ist, variiert innerhalb engerer Grenzen. Beim Zunehmen des Alkoholgehaltes wächst $K_l/K_A$ zuerst ein wenig, um bei größerer Alkoholkonzentration wieder abzunehmen. In absolut alkoholischer Lösung ist $K_l/K_A$ etwas kleiner als in der Wasserlösung. Demnach nimmt die Titrierbarkeit der Essigsäure zuerst beim Zunehmen des Alkoholgehaltes ab, während sie in den mehr Alkohol enthaltenden Gemischen wieder besser wird. In ungefähr 90%igem Alkohol ist die Titrierbarkeit am schlechtesten.

[1]) MICHAELIS und MIZUTANI, Z. physik. Chem. **116** (1925) 135. [2]) Vgl. KILPI, Z. analyt. Ch. **104** (1936) 390; Suomen Kemistilehti (B) **9**, Nr. 9 (1936). [3]) KILPI, Z. physik. Chem. **80** (1912) 165, 168 usw.; **86** (1914) 669. WILLSTÄTTER und WALDSCHMIDT-LEITZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **54** (1921) 2988. LÖWGREN, Z. analyt. Ch. **64** (1924) 457.

Gemäß der Gleichung:

$$K_A = K_{O,A} f_u / f_H f_A, \tag{4}$$

in der $K_{O,A}$ die thermodynamische Dissoziationskonstante und $f_u$, $f_H$ und $f_A$ die Aktivitätskoeffizienten von undissoziierter Säure, Wasserstoffion und Säureanion sind, ist für die Abhängigkeit der Dissoziationskonstante vom Lösungsmittel die Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten von demselben maßgebend. Um gemäß der Gleichung (4) die Dissoziationskonstanten in verschiedenen Lösungsmitteln miteinander zu vergleichen, seien als Aktivitätskoeffizienten die Verhältnisse der Aktivitäten im untersuchten Lösungsmittel zu der in einem ausgewählten Lösungsmittel, z. B. in Wasser angenommen. Die zu diesem Zweck miteinander zu vergleichenden Aktivitätswerte in den verschiedenen Lösungsmitteln sind die bei unendlicher Verdünnung.

Sowohl nach den elektrometrischen[1]) als nach einigen in bezug auf Ionenreaktionen ausgeführten reaktionskinetischen Messungen[2]), die einen solchen Vergleich gestatten, kann die Ionenaktivität in verschiedenen Wasser—Alkohol-Gemischen näherungsweise durch den Bornschen Ausdruck[3]) dargestellt werden. Weil nach diesem bei unverändertem Ionenradius der Logarithmus der Aktivität in linearem Verhältnis zu dem reziproken Wert der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels steht, war nach (4) anzunehmen, daß dies mit der vorigen Bezeichnung des Aktivitätskoeffizienten bei unverändertem $f_u$ auch in bezug auf den Logarithmus von $K_A$ der Fall ist. Hierbei soll wieder der Wert von $K_A$ in unendlicher Verdünnung angewendet werden, dem die in der Tabelle 2 angegebenen annähernd gleich sind (vgl. S. 428).

Tabelle 3.

| Gew.% Wasser | $D$ | $10^2/D$ | $p_{K_A}$ | $p_{K_l}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·42 | 25·17 | 3·972 | 9·680 | 19·355 |
| 2·13 | 25·86 | 3·870 | 9·259 | 18·793 |
| 6·75 | 27·72 | 3·607 | 8·102 | 17·369 |
| 19·59 | 33·69 | 2·970 | 7·217 | 16·171 |
| 53·35 | 52·43 | 1·907 | 5·775 | 14·804 |
| 100 | 80·37 | 1·245 | 4·770 | 14·000 |

[1]) Scatchard, J. Amer. chem. Soc. **47** (1925) 2098. Harned und Thomas, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 764. [2]) Kilpi und Puranen, Z. physik. Chem. (A) **145** (1929) 127. Kilpi, Z. physik. Chem. (A) **166** (1933) 298. Warner und Warrick, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 149. [3]) Born, Z. Physik **1** (1920) 45.

In der Tabelle 3 und in der Fig. 1 sind $\log K_A$ (I) und $\log K_l$ (II) in Beziehung zu $1/D$ dargestellt worden. Als Werte der Dielektrizitätskonstante wurden die von ÅKERLÖF[1]) bestimmten oder nach demselben interpolierten angewendet. Es kommt eine angenähert lineare Beziehung sowohl bei $K_A$ als bei $K_l$ vor, in bezug auf $1/D$. Aber bei einem Gehalt von ungefähr 90% Alkohol verändert sich die Richtung der Linien in beiden Fällen. Nach dem BORNschen Ausdruck kann das in der Weise gedeutet werden, daß der Ionenradius in den wasserärmeren Gemischen kleiner als in den wasserhaltigeren ist. Wie aus der Figur ersichtlich, tritt die Richtungsänderung plötzlich bei einem bestimmten Punkt ein.

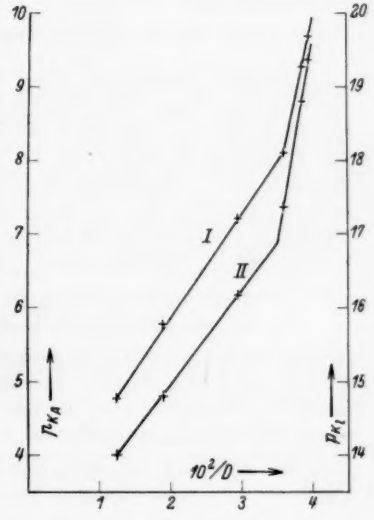


Fig. 1.

In bezug auf das Ionenprodukt $K_l$ ist die Beziehung jedoch nur als empirisch anzusehen wegen der Veränderung der Konzentration der dissoziationsfähigen Stoffe $H_2O$ und $C_2H_5OH$ mit der Veränderung der Zusammensetzung des Gemisches. Die zum Vergleich anzuwendende Dissoziationskonstante kann in diesem Falle nicht berechnet werden ohne besondere Annahmen über die Dissoziation dieser Stoffe.

Mit Hilfe der genannten linearen Beziehung können $K_A$ und $K_l$ in absolutem Alkohol aus den Werten in 99·58%igem Alkohol berechnet werden. Für $K_A$ bekommt man $1{\cdot}5 \cdot 10^{-10}$ (bei 20° C). Weil Assoziation dahin einwirkt, daß man für die Pufferkapazität einen zu großen Wert bekommt, ist dieser Wert vermutlich eher zu hoch als zu niedrig.

Für $K_l$ in absolutem Alkohol berechnet sich in derselben Weise $3{\cdot}0 \cdot 10^{-20}$ (bei 20° C). Die in der Literatur angegebenen, stark voneinander abweichenden Werte des Ionenprodukts von Alkohol sind alle größer als dieser von uns erhaltene Wert. LÖWENHERZ[2]) bekam elektrometrisch aus der Säure—Alkali-Kette $8{\cdot}3 \cdot 10^{-20}$ in 99·8%igem

[1]) ÅKERLÖF, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 4130. [2]) LÖWENHERZ, Z. physik. Chem. **20** (1896) 282.

Alkohol. DANNER und HILDEBRAND[1]) erhielten konduktometrisch $2{\cdot}89 \cdot 10^{-16}$ und potentiometrisch $7{\cdot}28 \cdot 10^{-20}$ (bei 25° C). LARSSON[2]) hat einerseits elektrometrisch, andererseits durch Bestimmung der Alkoholyse von Ammoniumbenzoat $5 \cdot 10^{-20}$ bzw. $4{\cdot}2 \cdot 10^{-20}$ gefunden. FARLANE und HARTLEY[3]) bekamen durch Messen des Potentials der Kette $H_2$, 0·01 mol. $LiOC_2H_5$/0·01 mol. $LiCl$, $AgCl/Ag$ den Wert $1{\cdot}9 \cdot 10^{-19}$. Von den angegebenen Werten stimmen die von LARSSON erhaltenen mit dem von uns erhaltenen am besten überein, und zwar recht gut in Anbetracht der Schwierigkeit, den kleinen Wert exakt zu bestimmen.

## Die Messungen.

Der als Lösungsmittel angewendete Alkohol wurde nicht zur vollständigen Entwässerung bearbeitet. Nach der Destillation enthielt er, nach dem spez. Gewicht gerechnet, 99·58 Gewichtsproz. Alkohol. Der Basengehalt des Alkohols war gemäß den Titrationen so klein, daß die von demselben verursachte Pufferkapazität im Vergleich mit der von Essigsäure verursachten in den untersuchten Konzentrationen zu vernachlässigen ist. Die fremden Basen sowie auch Säuren würden dahin einwirken, daß man für die Pufferkapazität und für $K_A$ und $K_l$ zu große Werte bekommt, während die von uns in absolutem Alkohol erhaltenen Werte kleiner als alle in demselben früher bestimmten sind.

Die Chlorwasserstoffsäurelösungen wurden bereitet durch Einleiten von getrocknetem, aus wässeriger, konzentrierter Chlorwasserstoffsäure und konzentrierter Schwefelsäure entwickeltem Chlorwasserstoffgas in das betreffende Lösungsmittel. Die Natrium—Alkoholat-Lösungen waren durch Auflösen von metallischem Natrium in Alkohol hergestellt worden.

Zur Bereitung der Essigsäurelösungen wurde Eisessig (99 bis 100%) von Kahlbaum angewendet, wobei der Wassergehalt nach dem spezifischen Gewicht $d_{20/4} = 1{\cdot}0518$ zu 0·8 Gewichtsproz. angenommen wurde. Natriumacetat ($CH_3 \cdot CO_2Na \cdot 3\,H_2O$) war von Kahlbaum „mit Garantieschein".

Die Bestimmung der Pufferkapazität geschah durch Messen des Potentialsprunges einer Wasserstoffelektrode beim Zufügen entweder von Chlorwasserstoffsäure oder von Natriumalkoholat, im betreffenden Lösungsmittel aufgelöst, zu Essigsäure bzw. Natriumacetat von bestimmter Konzentration. Der Potentialsprung verändert sich in den hier behandelten Fällen am Äquivalenzpunkt sehr schnell. Ein genaues Messen desselben ist deshalb schwieriger als bei größerer Pufferkapazität am Äquivalenzpunkt. Die Pufferkapazität war dermaßen klein, daß meistens mit 0·01 norm. Meßflüssigkeiten zu arbeiten war. Wegen der großen Veränderung des Potentialsprunges am Äquivalenzpunkt war auch dann die Titrierflüssigkeit tropfenweise zuzufügen, um die am Äquivalenzpunkt geltenden Puffer-

[1]) DANNER und HILDEBRAND, J. Amer. chem. Soc. **44** (1922) 2824, 2832; **45** (1923) 1348. [2]) LARSSON, E., Inauguraldissertation. Lund 1924. Zitiert nach GOLDSCHMIDT und AAS, Z. physik. Chem. **112** (1924) 435. [3]) FARLANE und HARTLEY, Philos. Mag. (7) **13** (1931) 425.

kapazitätswerte zu bekommen. Die Tropfengröße wurde durch Messen des Gesamtvolumens von mehreren Tropfen unter den Titrationsverhältnissen bestimmt. Die Konstanten wurden bei Essigsäure aus dem Potentialsprung mit Natriumalkoholat bzw. Natriumhydroxyd berechnet und bei Natriumacetat aus dem Potentialsprung mit Chlorwasserstoffsäure.

Benutzt wurde eine Wasserstoffelektrode nach RIDEAL. Der Wasserstoff wurde nach Reinigung mit alkalischer Pyrogallollösung durch ein mit dem betreffenden Lösungsmittel beschicktes Gefäß in das Titrationsgefäß geleitet. Die Wasserstoffelektrode war von der Außenluft isoliert. Bei jedesmaliger Erneuerung der Platinierung war das Potential reproduzierbar. Das Potential beruhigte sich jedoch bei kleiner Pufferkapazität sehr langsam, bevor es sich endgültig einstellte. Aber dann blieb es innerhalb 0·1 mV konstant.

Das zu einer Spitze ausgezogene Brückenröhrchen war mit 0·1 norm. *KCl* in Agar-Agar-Wasser gefüllt.

Das Potential der als Bezugselektrode verwendeten Kalomelelektrode gegen die Wasserstoffelektrode (in Wasser) mit der Wasserstoffionenaktivität gleich Eins war 0·3398 Volt, wobei als $p_{a_H}$ der VEIBELschen Lösung 2·073 angenommen worden ist.

Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur (im Mittel 20°) ausgeführt, die bei jeder Tabelle angegeben wird.

In bezug auf andere Einzelheiten bei der Ausführung sei auf das früher Angegebene hingewiesen[1]). Die Bezeichnungsweise in den Tabellen ist dieselbe wie früher.

## 0·42 Gewichtsproz. Wasser.

Die Tropfengröße der 0·01 norm. Messflüssigkeiten war 0·012 cm³.

Tabelle 4. 0·1 mol. $CH_3 \cdot CO_2H$; $v_a = 44{\cdot}1$ cm³; $T = 20°$ C.

| $t$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|
| 0 | | 571·0 | |
| 3 | *HCl* | 559·9 | 4·6 |
| 4 | *HCl* | 555·3 | 5·1 |
| 5 | *HCl* | 550·2 | 7·2 |
| 6 | *HCl* | 543·0 | 5·4 |
| 7 | *HCl* | 537·6 | 4·8 |
| 8 | *HCl* | 532·8 | 2·2 |
| 9 | *HCl* | 530·6 | 6·1 |
| 1 | $NaOC_2H_5$ | 536·7 | 7·2 |
| 2 | $NaOC_2H_5$ | 543·9 | 6·3 |
| 3 | $NaOC_2H_5$ | 550·2 | 5·0 |
| 4 | $NaOC_2H_5$ | 555·2 | 3·7 |
| 5 | $NaOC_2H_5$ | 558·9 | |

$\Delta E_{max}$ (graph.) = 7·4 mV;
$K_A = 2{\cdot}11 \cdot 10^{-10}$.

Tabelle 5. 0·05 mol. $CH_3 \cdot CO_2H$; $v_a = 43{\cdot}4$ cm³; $T = 21°$ C.

| $t$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|
| 0 | | 584·5 | 6·1 |
| 1 | *HCl* | 578·4 | 6·8 |
| 2 | *HCl* | 571·6 | 7·2 |
| 3 | *HCl* | 564·4 | 7·8 |
| 4 | *HCl* | 556·6 | 10.0 |
| 5 | *HCl* | 546·6 | 7·9 |
| 6 | *HCl* | 538·7 | 6·4 |
| 7 | *HCl* | 532·3 | 7·1 |
| 1 | $NaOC_2H_5$ | 539·4 | 10·2 |
| 2 | $NaOC_2H_5$ | 549·6 | 8·1 |
| 3 | $NaOC_2H_5$ | 557·7 | 7·1 |
| 4 | $NaOC_2H_5$ | 564·8 | 6·8 |
| 5 | $NaOC_2H_5$ | 571·6 | |

$\Delta E_{max}$ (graph.) = 10·9 mV;
$K_A = 2{\cdot}01 \cdot 10^{-10}$.

[1]) KILPI, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 116.

Tabelle 6. 0·025 mol. $CH_3CO_2H$; $v_a = 43{\cdot}1$ cm³; $T = 19°$ C.

| $t$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|
| 0 | | 608·9 | |
| 17 | $HCl$ | 560·5 | 10·3 |
| 1 | $NaOC_2H_5$ | 570·8 | 14·8 |
| 2 | $NaOC_2H_5$ | 585·6 | 11·2 |
| 3 | $NaOC_2H_5$ | 596·8 | |

$K_A = 2{\cdot}23 \cdot 10^{-10}$.

Tabelle 7. 0·1 mol. $CH_3 \cdot CO_2Na$; $v_a = 40$ cm³; $T = 20°$ C.

| $t$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|
| 0 | | 927·0 | |
| 40 | $NaOC_2H_5$ | 1033·7 | 2·0[2]) |
| 5 | $HCl$ | 1023·6 | 2·9[2]) |
| 10 | $HCl$ | 1009·3 | 4·9[2]) |
| 12 | $HCl$ | 999·4 | 5·9 |
| 14 | $HCl$ | 987·6 | 7·7 |
| 15 | $HCl$ | 979·9 | 8·2 |
| 16 | $HCl$ | 971·7 | 7·7 |
| 17 | $HCl$ | 964·0 | 6·6 |
| 18 | $HCl$ | 957·4 | 5·8 |
| 19 | $HCl$ | 951·6 | |

$K_l/K_A = 2{\cdot}07 \cdot 10^{-10}$

Tabelle 8. 0·05 mol. $CH_3CO_2Na$; $v_a = 40$ cm³; $T = 21°$ C.

| $t$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|
| 0 | | 917·9 | |
| 45 | $NaOC_2H_5$ | 1013·5 | 6·2 |
| 1 | $HCl$ | 1007·3 | 8·5 |
| 2 | $HCl$ | 998·8 | 10·8 |
| 3 | $HCl$ | 988·0 | 11·2 |
| 4 | $HCl$ | 976·8 | 9·4 |
| 5 | $HCl$ | 967·4 | 7·4 |
| 6 | $HCl$ | 960·0 | |

$\Delta E_{max}$ (graph.) = 12 mV;
$K_l/K_A = 1{\cdot}95 \cdot 10^{-10}$.

Tabelle 9. 0·025 mol. $CH_3CO_2Na$; $v_a = 40$ cm³; $T = 20°$ C.

| $t$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|
| 0 | | 906·3 | |
| 40 | $NaOC_2H_5$ | 996·3 | 2·9 |
| 1 | $HCl$ | 993·4 | 5·7 |
| 2 | $HCl$ | 987·7 | 9·3 |
| 3 | $HCl$ | 978·4 | 12·9 |
| 4 | $HCl$ | 965·5 | 13·5 |
| 5 | $HCl$ | 952·0 | 6·1 |
| 6 | $HCl$ | 945·9 | |

$\Delta E_{max}$ (graph.) = 15·6 mV;
$K_l/K_A = 2{\cdot}30 \cdot 10^{-10}$.

## 2·13 Gewichtsproz. Wasser.

Die Tropfengröße der 0·01 norm. Meßflüssigkeit war 0·012 cm³.

Tabelle 10. 0·1 mol. $CH_3CO_2H$; $v_a = 46{\cdot}8$ cm³; $T = 20°$ C.

| $t$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|
| 0 | | 579·0 | |
| 6 | $HCl$ | 569·9 | 6·1[1]) |
| 10 | $HCl$ | 563·3 | 6·6 |
| | | | 8·3 |

Tabelle 11. 0·05 mol. $CH_3CO_2H$; $v_a = 46{\cdot}8$ cm³; $T = 20°$ C.

| $t$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|
| 0 | | 606·2 | |
| 20 | $HCl$ | 575·8 | 9·4 |
| 24 | $HCl$ | 566·4 | 11·2 |

[1]) Reduziert auf 4 Tropfen. [2]) Reduziert auf 1 Tropfen.

Tabelle 10 (Fortsetzung).

| $t$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|
| | | | 8·3 |
| 14 | $HCl$ | 555·0 | |
| | | | 9·9 |
| 18 | $HCl$ | 545·1 | |
| | | | 11·3 |
| 22 | $HCl$ | 533·8 | |
| | | | 7·1 |
| 26 | $HCl$ | 526·7 | |
| | | | 5·4 |
| 30 | $HCl$ | 521·3 | |
| | | | 7·0 |
| 2 | $NaOC_2H_5$ | 528·3 | |
| | | | 7·9 |
| 4 | $NaOC_2H_5$ | 536·2 | |
| | | | 8·7 |
| 6 | $NaOC_2H_5$ | 544·9 | |
| | | | 7·8 |
| 8 | $NaOC_2H_5$ | 552·7 | |
| | | | 6·8 |
| 10 | $NaOC_2H_5$ | 559·5 | |

$K_A = 5{\cdot}44 \cdot 10^{-10}$.

Tabelle 11 (Fortsetzung).

| $t$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|
| | | | 11·2 |
| 28 | $HCl$ | 555·2 | |
| | | | 12·1 |
| 32 | $HCl$ | 543·1 | |
| | | | 10·2 |
| 36 | $HCl$ | 532·9 | |
| | | | 7·5 |
| 40 | $HCl$ | 525·4 | |
| | | | 6·7 |
| 44 | $HCl$ | 518·7 | |
| | | | 5·1 |
| 2 | $NaOC_2H_5$ | 523·8 | |
| | | | 5·5 |
| 4 | $NaOC_2H_5$ | 529·3 | |
| | | | 6·2 |
| 6 | $NaOC_2H_5$ | 535·5 | |
| | | | 9·5 |
| 8 | $NaOC_2H_5$ | 545·0 | |
| | | | 9·8 |
| 10 | $NaOC_2H_5$ | 554·8 | |
| | | | 6·8 |
| 12 | $NaOC_2H_5$ | 561·6 | |
| | | | 6·2 |
| 14 | $NaOC_2H_5$ | 567·8 | |

$\Delta E_{max}$ (graph.) = 12·1 mV;
$K_A = 5{\cdot}58 \cdot 10^{-10}$.

Tabelle 12. 0·1 norm. $CH_3 \cdot CO_2Na$; $v_a = 40$ cm³; $T = 20°$ C.

| $t$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|
| 0 | | 910·5 | |
| | | | 5·5 [1] |
| 20 | $NaOC_2H_5$ | 921·5 | |
| | | | 6·3 |
| 30 | $NaOC_2H_5$ | 927·8 | |
| | | | 7·8 |
| 40 | $NaOC_2H_5$ | 935·6 | |
| | | | 11·2 |
| 50 | $NaOC_2H_5$ | 946·8 | |
| | | | 13·5 |
| 60 | $NaOC_2H_5$ | 960·3 | |
| | | | 19·1 |
| 70 | $NaOC_2H_5$ | 979·4 | |
| | | | 17·5 |
| 80 | $NaOC_2H_5$ | 996·9 | |
| | | | 14·0 |
| 90 | $NaOC_2H_5$ | 1010·9 | |
| | | | 4·2 [2] |
| 4 | $HCl$ | 1002·6 | |
| | | | 7·1 |
| 6 | $HCl$ | 995·5 | |
| | | | 9·5 |
| 8 | $HCl$ | 986·0 | |
| | | | 13·5 |
| 10 | $HCl$ | 972·5 | |
| | | | 9·9 |
| 12 | $HCl$ | 962·6 | |
| | | | 7·3 |
| 14 | $HCl$ | 955·3 | |

$\Delta E_{max}$ (graph.) = 13·8 mV;
$K_I/K_A = 2{\cdot}84 \cdot 10^{-10}$.

Tabelle 13. 0·05 mol. $CH_3 \cdot CO_2Na$; $v_a = 40$ cm³; $T = 20°$ C.

| $t$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|
| 0 | | 906·8 | |
| | | | 8·8 |
| 10 | $NaOC_2H_5$ | 915·6 | |
| | | | 12·9 |
| 20 | $NaOC_2H_5$ | 928·5 | |
| | | | 17·4 |
| 30 | $NaOC_2H_5$ | 945·9 | |
| | | | 24·5 |
| 40 | $NaOC_2H_5$ | 970·4 | |
| | | | 25·3 |
| 50 | $NaOC_2H_5$ | 995·7 | |
| | | | 15·6 |
| 60 | $NaOC_2H_5$ | 1011·3 | |
| | | | 5·5 [2] |
| 4 | $HCl$ | 1000·4 | |
| | | | 8·8 |
| 6 | $HCl$ | 991·6 | |
| | | | 12·0 |
| 8 | $HCl$ | 979·6 | |
| | | | 18·6 |
| 10 | $HCl$ | 961·0 | |
| | | | 10·4 |
| 12 | $HCl$ | 950·6 | |

$\Delta E_{max}$ (graph.) = 19·2 mV;
$K_I/K_A = 2{\cdot}99 \cdot 10^{-10}$.

[1]) Reduziert auf 10 Tropfen. [2]) Reduziert auf 2 Tropfen.

## 6·75 Gewichtsproz. Wasser.

### Die Tropfengröße der Meßflüssigkeit war 0·0125 cm³.

Tabelle 14. 0·05 mol. $CH_3CO_2H$; $v_a = 40{\cdot}2$ cm³; $T = 21°$ C.

| $t$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|
| 0 | | 614·1 | |
| 20 | 0·00962 n. $HCl$ | 603·0 | 4·4 |
| 25 | 0·00962 n. $HCl$ | 598·6 | 4·7 |
| 30 | 0·00962 n. $HCl$ | 593·9 | 5·4 |
| 35 | 0·00962 n. $HCl$ | 588·5 | 6·6 |
| 40 | 0·00962 n. $HCl$ | 581·9 | 7·8 |
| 45 | 0·00962 n. $HCl$ | 574·1 | 8·2 |
| 50 | 0·00962 n. $HCl$ | 565·9 | 6·8 |
| 55 | 0·00962 n. $HCl$ | 559·1 | 5·4 |
| 60 | 0·00962 n. $HCl$ | 553·7 | 4·5 |
| 65 | 0·00962 n. $HCl$ | 549·2 | 4·5 |
| 5 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 553·7 | 6·8 |
| 10 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 560·5 | 8·3 |
| 15 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 568·8 | 8·9 |
| 20 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 577·7 | 7·0 |
| 25 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 584·7 | 5·5 |
| 30 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 590·2 | 4·6 |
| 35 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 594·8 | |

$\Delta E_{max}$ (graph.) = 9·6 mV;
$K_A = 8{\cdot}00 \cdot 10^{-9}$.

Tabelle 15. 0·01 norm. $CH_3 \cdot CO_2H$; $v_a = 40$ cm³; $T = 21°$ C.

| $t$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|
| 0 | | 620·4 | |
| 5 | 0·00962 n. $HCl$ | 610·6 | 3·8 [1] |
| 10 | 0·00962 n. $HCl$ | 595·8 | 5·9 [1] |
| 12 | 0·00962 n. $HCl$ | 588·4 | 7·4 |
| 14 | 0·00962 n. $HCl$ | 580·2 | 8·2 |
| 16 | 0·00962 n. $HCl$ | 573·0 | 7·2 |
| 18 | 0·00962 n. $HCl$ | 568·4 | 4·6 |
| 20 | 0·00962 n. $HCl$ | 564·3 | 4·1 |
| 2 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 571·8 | 7·5 |
| 4 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 580·7 | 8·9 |
| 6 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 588·3 | 7·6 |
| 8 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 592·6 | 4·3 |

$K_A = 7{\cdot}8 \cdot 10^{-9}$.

[1]) Reduziert auf 2 Tropfen.

Tabelle 16. 0·1 mol. $CH_3 \cdot CO_2Na$; $v_a = 40$ cm³; $T = 21°$ C.

| $t$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|
| 0 | | 907·3 | |
| 10 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 913·0 | 5·7 |
| 20 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 919·9 | 6·9 |
| 30 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 927·5 | 7·6 |
| 40 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 936·8 | 9·3 |
| 50 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 949·1 | 12·3 |
| 60 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 965·1 | 16·0 |
| 70 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 981·9 | 16·8 |
| 80 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 995·4 | 13·5 |
| 90 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 1005·7 | 10·3 |
| 2 | 0·00962 n. $HCl$ | 999·5 | 6·2 |
| 4 | 0·00962 n. $HCl$ | 992·1 | 7·4 |
| 6 | 0·00962 n. $HCl$ | 982·8 | 9·3 |
| 8 | 0·00962 n. $HCl$ | 973·2 | 9·4 |
| 10 | 0·00962 n. $HCl$ | 964·9 | 8·3 |
| 12 | 0·00962 n. $HCl$ | 957·4 | 7·5 |

$\Delta E_{max}$ (graph.) = 10·1 mV;
$K_l / K_A = 5{\cdot}36 \cdot 10^{-10}$.

Tabelle 17. 0·05 mol. $CH_3 \cdot CO_2Na$; $v_a = 40$ cm³; $T = 20°$ C.

| $t$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|
| 0 | | 901·7 | |
| 10 | 0·00962 n. $NaOC_2H_5$ | 907·7 | 6·0 |
| 20 | 0·00962 n. $NaOC_2H_5$ | 915·0 | 7·3 |
| 30 | 0·00962 n. $NaOC_2H_5$ | 924·7 | 9·7 |
| 40 | 0·00962 n. $NaOC_2H_5$ | 937·3 | 12·6 |
| 50 | 0·00962 n. $NaOC_2H_5$ | 955·0 | 17·7 |
| 60 | 0·00962 n. $NaOC_2H_5$ | 975·9 | 20·9 |
| 70 | 0·00962 n. $NaOC_2H_5$ | 992·4 | 16·5 |
| 80 | 0·00962 n. $NaOC_2H_5$ | 1004·9 | 12·5 |
| 2 | 0·00962 n. $HCl$ | 1000·0 | 4·9 |
| 4 | 0·00962 n. $HCl$ | 991·4 | 8·6 |
| 6 | 0·00962 n. $HCl$ | 980·6 | 10·8 |
| 8 | 0·00962 n. $HCl$ | 966·7 | 13·9 |
| 10 | 0·00962 n. $HCl$ | 956·3 | 10·4 |
| 12 | 0·00962 n. $HCl$ | 948·4 | 7·9 |

$\Delta E_{max}$ (graph.) = 14·2 mV;
$K_l / K_A = 5{\cdot}46 \cdot 10^{-10}$.

## 19·59 Gewichtsproz. Wasser.

Die Tropfengröße der 0·01 norm. Meßflüssigkeit war 0·013 cm³.

Tabelle 18. 0·02 mol. $CH_3 \cdot CO_2H$; $v_a = 40$ cm³; $T = 20°$ C.

| $t$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|
| 0 | | 600·5 | |
| 20 | $NaOC_2H_5$ | 613·4 | 5·7 |
| 10 | $HCl$ | 607·7 | 6·5 |
| 20 | $HCl$ | 601·2 | 7·3 |
| 30 | $HCl$ | 593·9 | 6·8 |
| 40 | $HCl$ | 587·1 | 6·5 |
| 50 | $HCl$ | 580·6 | 6·3 |
| 60 | $HCl$ | 574·3 | 6·9 |
| 10 | $NaOC_2H_5$ | 581·2 | 11·0 |
| 20 | $NaOC_2H_5$ | 592·2 | 8·3 |
| 30 | $NaOC_2H_5$ | 600·5 | 7·6 |
| 40 | $NaOC_2H_5$ | 608·1 | 6·3 |
| 50 | $NaOC_2H_5$ | 614·4 | |

$\Delta E_{max}$ (graph.) = 11·3 mV;
$K_A = 6·19 \cdot 10^{-8}$.

Tabelle 19. 0·01 mol. $CH_3 \cdot CO_2H$; $v_a = 40$ cm³; $T = 20°$ C.

| $t$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|
| 0 | | 623·0 | |
| 5 | $HCl$ | 619·8 | 3·2 |
| 10 | $HCl$ | 615·4 | 4·4 |
| 15 | $HCl$ | 610·9 | 4·5 |
| 20 | $HCl$ | 606·3 | 4·6 |
| 25 | $HCl$ | 601·3 | 5·0 |
| 30 | $HCl$ | 596·2 | 5·1 |
| 35 | $HCl$ | 591·3 | 4·9 |
| 40 | $HCl$ | 586·7 | 4·6 |
| 45 | $HCl$ | 582·5 | 4·2 |
| 70 | $HCl$ | 565·4 | |
| 10 | $NaOC_2H_5$ | 574·4 | 9·0 |
| 20 | $NaOC_2H_5$ | 585·6 | 11·2 |
| 30 | $NaOC_2H_5$ | 601·9 | 16·3 |
| 40 | $NaOC_2H_5$ | 613·0 | 11·1 |
| 50 | $NaOC_2H_5$ | 621·7 | 8·7 |
| 10 | $HCl$ | 615·8 | 5·9 |
| 20 | $HCl$ | 608·3 | 7·5 |
| 30 | $HCl$ | 599·0 | 9·3 |
| 40 | $HCl$ | 590·5 | 8·5 |
| 50 | $HCl$ | 582·6 | 7·9 |

$K_A = 5·95 \cdot 10^{-8}$.

Tabelle 20. 0·05 mol. $CH_3 \cdot CO_2Na$; $v_a = 40$ cm³; $T = 20°$ C.

| $t$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|
| 20 | $NaOC_2H_5$ | 911·9 | 11·7 |
| 25 | $NaOC_2H_5$ | 923·6 | 12·9 |
| 30 | $NaOC_2H_5$ | 936·5 | 13·4 |
| 35 | $NaOC_2H_5$ | 949·9 | 14·0 |
| 40 | $NaOC_2H_5$ | 963·9 | 11·2 |
| 45 | $NaOC_2H_5$ | 975·1 | 9·8 |
| 50 | $NaOC_2H_5$ | 984·9 | 7·7 |
| 55 | $NaOC_2H_5$ | 992·6 | 6·6 |
| 2 | $HCl$ | 986·0 | 6·8 |
| 4 | $HCl$ | 979·2 | 8·4 |
| 6 | $HCl$ | 970·8 | 9·2 |
| 8 | $HCl$ | 961·6 | 7·6 |
| 10 | $HCl$ | 954·0 | 7·3 |
| 12 | $HCl$ | 946·7 | |

$\Delta E_{max}$ (graph.) = 11·0 mV;
$K_l / K_A = 1·07 \cdot 10^{-9}$.

Tabelle 21. 0·025 mol. $CH_3CO_2Na$; $v_a = 40$ cm³; $T = 20°$ C.

| $t$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|
| 10 | $NaOC_2H_5$ | 910·2 | 34·1 |
| 20 | $NaOC_2H_5$ | 944·3 | 24·2 |
| 30 | $NaOC_2H_5$ | 968·5 | 20·0 |
| 40 | $NaOC_2H_5$ | 988·5 | 8·4 |
| 2 | $HCl$ | 980·1 | 12·3 |
| 4 | $HCl$ | 967·8 | 13·7 |
| 6 | $HCl$ | 954·1 | 10·0 |
| 8 | $HCl$ | 944·1 | 7·4 |
| 10 | $HCl$ | 936·7 | |

$\Delta E_{max}$ (graph.) = 15·1 mV;
$K_l / K_A = 1·15 \cdot 10^{-9}$.

53·35 Gewichtsproz. Wasser.

Die Tropfengröße der 0·01 norm. Meßflüssigkeit war 0·0135 cm³ und die der 0·05 bis 0·07 norm. 0·0140 cm³.

Tabelle 22. 0·02 mol. $CH_3CO_2H$; $v_a = 40$ cm³; $T = 20°$ C.

| $t$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|
| 0 | | 557·7 | |
| | | | 6·1 |
| 5 | 0·0554 n. $HCl$ | 551·2 | |
| | | | 5·0 |
| 10 | 0·0554 n. $HCl$ | 546·2 | |
| | | | 4·7 |
| 15 | 0·0554 n. $HCl$ | 541·5 | |
| | | | 4·6 |
| 20 | 0·0554 n. $HCl$ | 536·9 | |
| | | | 5·2 |
| 5 | 0·0724 n. $NaOC_2H_5$ | 542·1 | |
| | | | 6·1 |
| 10 | 0·0724 n. $NaOC_2H_5$ | 548·2 | |
| | | | 7·5 |
| 15 | 0·0724 n. $NaOC_2H_5$ | 555·7 | |
| | | | 7·6 |
| 20 | 0·0724 n. $NaOC_2H_5$ | 563·3 | |
| | | | 6·3 |
| 25 | 0·0724 n. $NaOC_2H_5$ | 569·6 | |
| | | | 5·9 |
| 30 | 0·0724 n. $NaOC_2H_5$ | 575·5 | |
| | | | 3·5 |
| 5 | 0·0554 n. $HCl$ | 572·0 | |
| | | | 4·0 |
| 10 | 0·0554 n. $HCl$ | 568·0 | |
| | | | 4·8 |
| 15 | 0·0554 n. $HCl$ | 563·2 | |
| | | | 6·0 |
| 20 | 0·0554 n. $HCl$ | 557·2 | |
| | | | 4·6 |
| 25 | 0·0554 n. $HCl$ | 552·8 | |
| | | | 4·2 |
| 30 | 0·0554 n. $HCl$ | 548·6 | |

$\Delta E_{max}$ (graph.) = 8·5 mV;
$K_A = 1·73 \cdot 10^{-6}$.

Tabelle 23. 0·01 mol. $CH_3 \cdot CO_2H$; $v_a = 40$ cm³; $T = 20°$ C.

| $t$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|
| 0 | | 574·0 | |
| | | | 3·7 |
| 20 | 0·01 n. $HCl$ | 570·3 | |
| | | | 4·5 |
| 40 | 0·01 n. $HCl$ | 565·8 | |
| | | | 5·7 |
| 60 | 0·01 n. $HCl$ | 560·1 | |
| | | | 4·6 |
| 80 | 0·01 n. $HCl$ | 555·5 | |
| | | | 3·8 |
| 100 | 0·01 n. $HCl$ | 551·7 | |
| | | | 3·3 |
| 120 | 0·01 n. $HCl$ | 548·4 | |
| | | | 3·8 |
| 20 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 552·2 | |
| | | | 4·9 |
| 40 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 557·1 | |
| | | | 5·6 |
| 60 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 562·7 | |
| | | | 4·1 |
| 80 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 566·8 | |
| | | | 3·4 |
| 100 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 570·2 | |

$\Delta E_{max}$ (graph.) = 6·3 mV;
$K_A = 1·63 \cdot 10^{-6}$.

Tabelle 24. 0·2 mol. $CH_3CO_2Na$; $v_a = 40$ cm³; $T = 19°$ C.

| $t$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|
| 0 | | 866·6 | |
| | | | 6·1 |
| 10 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 879·8 | |
| | | | 8·3 |
| 14 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 885·9 | |
| | | | 10·8 |
| 18 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 894·2 | |
| | | | 9·6 |
| 22 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 905·0 | |
| | | | 8·4 |
| 26 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 914·6 | |
| | | | 8·1 |
| 30 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 923·0 | |
| | | | 6·3 |
| 34 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 931·1 | |
| | | | 10·0 |
| 4 | 0·01 n. $HCl$ | 924·8 | |
| | | | 11·1 |
| 8 | 0·01 n. $HCl$ | 914·8 | |
| | | | 8·5 |
| 12 | 0·01 n. $HCl$ | 903·7 | |
| | | | 7·1 |
| 16 | 0·01 n. $HCl$ | 895·2 | |
| | | | |
| 20 | 0·01 n. $HCl$ | 888·1 | |

$\Delta E_{max}$ (graph.) = 12·3 mV;
$K_l/K_A = 9·24 \cdot 10^{-10}$.

Tabelle 25. 0·1 mol. $CH_3CO_2Na$; $v_a = 40$ cm³; $T = 20°$ C.

| $t$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|
| 0 | | 858·5 | |
| | | | 5·7[1] |
| 10 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 879·9 | |
| | | | 6·3 |
| 13 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 888·4 | |
| | | | 7·9 |
| 15 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 894·7 | |
| | | | 6·2 |
| 17 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 902·6 | |
| | | | 5·8 |
| 19 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 908·8 | |
| | | | 5·7 |
| 21 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 914·6 | |
| | | | 4·1 |
| 23 | 0·01 n. $NaOC_2H_5$ | 920·3 | |
| | | | 7·3 |
| 2 | 0·01 n. $HCl$ | 916·2 | |
| | | | 7·2 |
| 4 | 0·01 n. $HCl$ | 908·9 | |
| | | | 4·5 |
| 6 | 0·01 n. $HCl$ | 901·7 | |
| | | | 3·4 |
| 8 | 0·01 n. $HCl$ | 997·2 | |
| | | | |
| 10 | 0·01 n. $HCl$ | 993·8 | |

$\Delta E_{max}$ (graph.) = 8·7 mV;
$K_l/K_A = 9·42 \cdot 10^{-10}$.

[1]) Reduziert auf 2 Tropfen.

## Wasserlösung.

Die Tropfengröße der 0·01 norm. *HCl*-Lösung war 0·031 cm³ und die der 0·01 norm. *NaOH*-Lösung 0·033 cm³.

Tabelle 26. 0·4 mol. $CH_3CO_2Na$; $v_a = 40$ cm³; $T = 19°$ C.

| $t$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|
| 0 | | 823·0 | |
| | | | 5·8 |
| 2 | *NaOH* | 828·8 | |
| | | | 6·5 |
| 4 | *NaOH* | 835·3 | |
| | | | 8·3 |
| 6 | *NaOH* | 843·6 | |
| | | | 11·5 |
| 8 | *NaOH* | 855·1 | |
| | | | 11·3 |
| 10 | *NaOH* | 866·4 | |
| | | | 8·5 |
| 12 | *NaOH* | 874·9 | |
| | | | 7·6 |
| 14 | *NaOH* | 882·5 | |
| | | | 7·3 |
| 2 | *HCl* | 875·2 | |
| | | | 8·5 |
| 4 | *HCl* | 866·7 | |
| | | | 11·1 |
| 6 | *HCl* | 855·6 | |
| | | | 10·5 |
| 8 | *HCl* | 845·1 | |
| | | | 7·0 |
| 10 | *HCl* | 838·1 | |
| | | | 5·7 |
| 12 | *HCl* | 832·4 | |

$\Delta E_{max}$ (graph.) = 13·7 mV;
$K_l/K_A = 5{\cdot}62 \cdot 10^{-10}$.

Tabelle 27. 0·2 mol. $CH_3 \cdot CO_2Na$; $v_a = 40$ cm³; $T = 19°$ C.

| $t$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|
| 0 | | 816·1 | |
| | | | 4·3 |
| 1 | *NaOH* | 820·4 | |
| | | | 4·7 |
| 2 | *NaOH* | 825·1 | |
| | | | 5·3 |
| 3 | *NaOH* | 830·4 | |
| | | | 6·3 |
| 4 | *NaOH* | 836·7 | |
| | | | 9·2 |
| 5 | *NaOH* | 845·9 | |
| | | | 7·6 |
| 6 | *NaOH* | 853·5 | |
| | | | 6·4 |
| 7 | *NaOH* | 859·9 | |
| | | | 5·6 |
| 8 | *NaOH* | 865·5 | |
| | | | 4·7 |
| 1 | *HCl* | 860·8 | |
| | | | 5·3 |
| 2 | *HCl* | 855·5 | |
| | | | 8·5 |
| 3 | *HCl* | 847·0 | |
| | | | 6·6 |
| 4 | *HCl* | 840·4 | |
| | | | 4·9 |
| 5 | *HCl* | 835·5 | |
| | | | 4·6 |
| 6 | *HCl* | 830·9 | |

$\Delta E_{max}$ (graph.) = 9·8 mV;
$K_l/K_A = 5{\cdot}57 \cdot 10^{-10}$.

Die Messungen in den Wasser—Alkohol-Gemischen werden fortgesetzt.

Helsinki (Finnland), Chemisches Laboratorium der Universität.

# Die Dissoziationskonstante der Essigsäure in Wasser—Essigsäure-Gemischen.

Von

**S. Kilpi** und **A. Meretoja.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 27. 8. 36.)

Die Dissoziationskonstante der Essigsäure in Wasser—Essigsäure-Gemischen wird aus der Pufferkapazität der Gemische bestimmt. Die in den konzentrierteren Essigsäurelösungen in dieser Weise erhaltenen Werte stimmen mit den früher aus der Titrierkurve der *o*-Amidobenzoesäure in Eisessig bestimmten Werten des Ionenproduktes von Lösungsmitteln überein. Die Dissoziationskonstante von Essigsäure nimmt in den verdünnten Lösungen mit der Konzentration etwas zu. Dies wird zum Teil verursacht durch die Verminderung der Ionen-Aktivitätskoeffizienten beim Wachsen der Ionenkonzentration. In den konzentriertesten Essigsäurelösungen nimmt $K_A$ mit der Konzentration der Essigsäure stark ab.

## Einleitung.

Die in den Wasser—Äthylalkohol-Gemischen bestimmte Dissoziationskonstante der Essigsäure vermindert sich stark mit der Abnahme des Wassergehaltes des Gemisches. Die Verminderung scheint in Beziehung zur Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels zu stehen[1]). Daß diese Beziehung hier klarer als gewöhnlich auftritt, kann darauf zurückgeführt werden, daß Wasser und Alkohol in ihren Säure—Basen-Eigenschaften verhältnismäßig nahe stehen und rein chemische Faktoren deshalb in minderem Grade einwirken.

In den Wasser—Essigsäure-Gemischen weichen die Komponenten in ihren Säure—Basen-Eigenschaften mehr voneinander ab. Die Untersuchung der Dissoziationsverhältnisse von Säuren und Basen ist deshalb in diesen Gemischen von besonderem Interesse.

Es wurde zuerst die in den Wasser—Äthylalkohol-Gemischen untersuchte Dissoziationskonstante der Essigsäure in den Wasser—Essigsäure-Gemischen bestimmt. Wie im folgenden gezeigt wird, kann sie aus der Pufferkapazität der bezüglichen Gemische berechnet werden.

## Die Dissoziationskonstanten.

Beim Berechnen der Dissoziationskonstante aus der Potentialveränderung in der Neutralisationsanalyse ergibt sich auch das Säure—Basen-Ionenprodukt des Lösungsmittels. In Eisessig bekommt man

[1]) Kilpi und Warsila, siehe die vorstehende Abhandlung.

hierbei das Ionenprodukt von Eisessig und somit auch deren „Dissoziationskonstante" durch Titrieren von schwachen Basen mit einer starken Säure[1]). Aber in Gemischen mit größerem Wassergehalt sind die Basen nicht titrierbar. In diesen Gemischen kann die Dissoziationskonstante jedoch aus der Pufferkapazität des Lösungsmittels selbst erhalten werden.

Daß die Titration von schwachen Basen in Eisessig beim Zunehmen des Wassergehaltes unmöglich wird, beruht darauf, daß $K_l$ beim Zunehmen des Wassergehaltes schneller wächst als die Dissoziationskonstante $K_B$ der Base. Hierbei wird das Ionenprodukt $K_l$ und demgemäß die Pufferkapazität des Gemisches dermaßen groß, daß man sie direkt messen kann beim Zufügen von einer starken Säure bzw. Base zu dem Lösungsmittel. In bezug auf diesen Zusatz gilt:

$$P = 2{\cdot}3\{[H^+] + K_l/[H^+]\} = 4{\cdot}6\sqrt{K_l}, \qquad (1)$$

weil in dem Lösungsmittel die Kationenkonzentration gleich der Anionenkonzentration ist.

Die Gleichung (1) entspricht der Gleichung[2]):

$$P = 4{\cdot}6\sqrt{K_A c}, \qquad (2)$$

mit welcher die Dissoziationskonstante der Essigsäure aus dem Potentialsprung im Anfang der Titration von Essigsäure der Konzentration $c$ sich ergibt. Denn: $K_l/c = K_A$.

Mit Hilfe der Gleichungen (1) und (2) bekommt man die Dissoziationskonstante der Essigsäure in den wasserreicheren Gemischen. Bei den kleinsten Wassergehalten, wo die Pufferkapazität für eine direkte Messung zu klein ist, bekommt man sie in früher angegebener Weise aus der Titrierkurve einer schwachen Base im betreffenden Lösungsmittel. Die Dissoziationskonstante der Essigsäure kann demnach in beliebigen Wasser—Essigsäure-Gemischen aus der Pufferkapazität ermittelt werden.

In der Tabelle 1 finden sich die von uns bestimmten Werte zusammengestellt. $c_E$ ist die Konzentration von Essigsäure und $c_{H_2O}$ die von Wasser in Molen pro Liter des Gemisches. Die beim Messen des Potentialsprunges zugefügte starke Säure bzw. Base ist durch Index bezeichnet worden. Das Ionenprodukt von Essigsäure wird mit $K_l$ bezeichnet, weil es in Eisessig das Ionenprodukt des Lösungsmittels vorstellt.

[1]) Kilpi, Suomen Kemistilehti (B) **9** (1936) 7, 9. Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 116. [2]) Kilpi, loc. cit.

Tabelle 1.

| $c_{H_2O}$ | $c_E$ | $K_{A,\,NaOH}$ | $K_{A,\,HClO_4}$ | $K_{A,\,KOH}$ | $K_{A,\,HCl}$ | $pK_{A,\,HClO_4}$ | $pK_{b\,HClO_4}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 55·6 | 0·001 | — | — | $1{\cdot}79 \cdot 10^{-5}$ | $1{\cdot}76 \cdot 10^{-5}$ | — | — |
| — | 0·01 | $1{\cdot}74 \cdot 10^{-5}$ | $1{\cdot}82 \cdot 10^{-5}$ | $1{\cdot}88 \cdot 10^{-5}$ | $1{\cdot}76 \cdot 10^{-5}$ | 4·74 | 6·74 |
| — | 0·02 | $2{\cdot}17 \cdot 10^{-5}$ | $1{\cdot}82 \cdot 10^{-5}$ | — | — | 4·73 | 6·44 |
| — | 0·05 | $2{\cdot}44 \cdot 10^{-5}$ | $2{\cdot}14 \cdot 10^{-5}$ | $2{\cdot}02 \cdot 10^{-5}$ | $2{\cdot}05 \cdot 10^{-5}$ | 4·67 | 5·97 |
| — | 0·10 | $2{\cdot}66 \cdot 10^{-5}$ | $2{\cdot}26 \cdot 10^{-5}$ | $2{\cdot}07 \cdot 10^{-5}$ | $2{\cdot}10 \cdot 10^{-5}$ | 4·65 | 5·65 |
| — | 0·49 | $2{\cdot}87 \cdot 10^{-5}$ | $2{\cdot}50 \cdot 10^{-5}$ | $2{\cdot}27 \cdot 10^{-5}$ | $2{\cdot}33 \cdot 10^{-5}$ | 4·60 | 4·92 |
| — | 0·98 | $3{\cdot}24 \cdot 10^{-5}$ | $2{\cdot}93 \cdot 10^{-5}$ | $2{\cdot}51 \cdot 10^{-5}$ | $2{\cdot}55 \cdot 10^{-5}$ | 4·53 | 4·55 |
| 49·2 | 2·00 | $2{\cdot}36 \cdot 10^{-5}$ | $2{\cdot}29 \cdot 10^{-5}$ | $2{\cdot}10 \cdot 10^{-5}$ | $2{\cdot}12 \cdot 10^{-5}$ | 4·64 | 4·35 |
| 39·7 | 5·00 | $1{\cdot}99 \cdot 10^{-5}$ | $1{\cdot}84 \cdot 10^{-5}$ | — | — | 4·74 | 4·04 |
| 33·4 | 7·00 | $1{\cdot}54 \cdot 10^{-5}$ | $1{\cdot}31 \cdot 10^{-5}$ | $1{\cdot}12 \cdot 10^{-5}$ | $1{\cdot}13 \cdot 10^{-5}$ | 4·88 | 4·04 |
| 23·8 | 10·00 | $8{\cdot}10 \cdot 10^{-6}$ | $6{\cdot}80 \cdot 10^{-6}$ | — | — | 5·17 | 4·17 |
| 13·72 | 13·72 | $1{\cdot}08 \cdot 10^{-6}$ | $8{\cdot}18 \cdot 10^{-7}$ | $6{\cdot}75 \cdot 10^{-7}$ | $8{\cdot}82 \cdot 10^{-7}$ | 6·09 | 4·95 |
| 5·9 | 16·00 | $1{\cdot}93 \cdot 10^{-8}$ | $1{\cdot}67 \cdot 10^{-8}$ | — | — | 7·78 | 6·57 |
| 2·9 | 16·8 | — | $8{\cdot}3 \cdot 10^{-10}$ | — | — | 9·08 | 7·80 |
| 1·4 | 17·2 | — | $8{\cdot}7 \cdot 10^{-11}$ | — | — | 10·06 | 8·82 |
| 0·47 | 17·4 | — | $3{\cdot}1 \cdot 10^{-12}$ | — | — | 11·51 | 10·27 |

Die mit verschiedenen Säuren und Basen erhaltenen Werte der Dissoziationskonstante $K_A$ weichen einigermaßen voneinander ab, und zwar vermindern sie sich in der Reihenfolge beim Arbeiten mit $NaOH > HClO_4 > HCl > KOH$. Dieses kann gemäß der Theorie in der Weise gedeutet werden[1]), daß die Dissoziation der genannten starken Säuren und Basen in den Wasser—Essigsäure-Gemischen unvollständig und voneinander verschieden ist. Nach der beobachteten Reihenfolge zu schließen, ist *KOH* in den essigsauren Lösungen am besten dissoziiert, welches seinem starken basischen Charakter entsprechen würde.

Die zuverlässigsten Werte sind die kleinsten, weil bei ihnen die Voraussetzung der vollständigen Dissoziation der starken Säuren und Basen am besten erfüllt ist. Die Abhängigkeit der Dissoziationskonstante der Essigsäure von der Zusammensetzung des Gemisches wird deshalb am zuverlässigsten von den mit *KOH* bzw. mit Kaliumacetat (in Eisessig) erhaltenen Werten dargestellt. Aber in den wasserärmsten Gemischen konnte die Dissoziationskonstante wegen der kleinen Pufferkapazität derselben nicht mit Kaliumacetat bestimmt werden. Sie war in diesen nur durch Titrieren von schwachen Basen mit Überchlorsäure zu bestimmen. Wie aus den Werten der Tabelle ersichtlich, stimmen die mit Überchlorsäure erhaltenen Werte in den wasserreicheren Gemischen im allgemeinen ziemlich gut mit den mit *KOH* erhaltenen überein. In Anbetracht der großen Abhängigkeit der Konstante von der Zusammensetzung des Lösungsmittels in den

[1]) Kilpi und Warsila, loc. cit.

wasserärmsten Gemischen ist anzunehmen, daß die mit Überchlorsäure erhaltenen Werte auch in diesen ein jedenfalls im Prinzip richtiges Bild von dieser Abhängigkeit geben. In Eisessig scheint noch dazu die oben angegebene Reihenfolge in bezug auf $HClO_4$ und $HCl$ umgekehrt und $HClO_4$ demnach verhältnismäßig besser dissoziiert zu sein.

In der Fig. 1 sind die beim Arbeiten mit Überchlorsäure erhaltenen Werte in Beziehung zur Zusammensetzung des Lösungsmittels dargestellt. Als Ordinaten sind die mit $p$ bezeichneten negativen Logarithmen der bezüglichen Größe ($K_I$ in der Kurve I bzw. $K_A$ in der Kurve II) genommen.

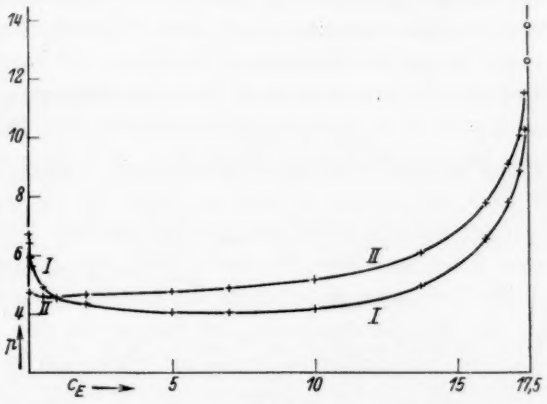



Fig. 1.

Zunächst war es von Interesse, die aus der Pufferkapazität der Wasser—Essigsäure-Gemische direkt erhaltenen Werte mit den Werten zu vergleichen, die früher aus der Titrierkurve von *o*-Amidobenzoesäure berechnet worden waren. Denn durch diesen Vergleich kann auf die Richtigkeit der Theorie und der erhaltenen Werte geprüft werden, weil diese beiden Bestimmungsmethoden voneinander unabhängig sind.

Wie aus den Kurven ersichtlich, stimmen die in den wasserärmsten Gemischen aus der Titrierkurve von *o*-Amidobenzoesäure berechneten in ihrem Gang mit den Werten überein, die aus der Pufferkapazität von Essigsäure in den mehr Wasser enthaltenden Gemischen erhalten worden sind. Im Gemisch mit 10% Wasser ($c_E = 16$) konnte $K_I$ nach den beiden Methoden bestimmt werden. Die

Titration von *o*-Amidobenzoesäure ergab den Wert $3{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$ für $K_l$[1]). Weil die Messung in diesem Gemisch nur nahe der Grenze der Titrierbarkeit von Amidobenzoesäure ausgeführt werden konnte, ist die Übereinstimmung dieses Wertes mit dem in der Tabelle 1 für dieses Gemisch angegebenen, aus der Pufferkapazität des Lösungsmittels berechneten $2{\cdot}67 \cdot 10^{-7}$ ($p_{K_l} = 6{\cdot}57$) als gut anzusehen.

Die Kreise der Figur entsprechen dem von KOLTHOFF und WILLMAN[2]) nach Leitfähigkeitsmessungen berechneten Wert $2{\cdot}5 \cdot 10^{-13}$ des Ionenproduktes der absoluten Essigsäure. Wegen der starken Abhängigkeit des Ionenproduktes von dem Wassergehalt in Eisessig ist die Extrapolation aus den von uns gemessenen Werten auf wasserfreie Essigsäure nicht genau. Aber wenigstens annähernd paßt der von KOLTHOFF und WILLMAN erhaltene Wert in unsere Kurve hinein. Demnach beruht die große Verschiedenheit des von KOLTHOFF und WILLMAN erhaltenen Wertes $2{\cdot}5 \cdot 10^{-13}$ und des von uns zuerst erhaltenen Wertes $5{\cdot}8 \cdot 10^{-11}$[3]) auf der Abhängigkeit der Dissoziationskonstante vom Wassergehalt des Gemisches, wie auch gelegentlich vermutet wurde.

$K_l$ steht in der von der Gleichung (1) dargestellten Beziehung zur Pufferkapazität des Gemisches. Deshalb stellt die Kurve I, in der die Werte $p_{K_l}$ die Ordinaten sind, auch die Abhängigkeit der Pufferkapazität von der Zusammensetzung des Gemisches dar. Wenn $K_A$ unabhängig von der Konzentration konstant wäre, würde die Pufferkapazität fortwährend mit der Konzentration der Essigsäure wachsen. Aber sie wächst nur bis zu einen Maximum, um dann schnell abzunehmen. Das ist verursacht durch die starke Abnahme des $K_A$ in den wasserärmeren Gemischen. Die Pufferkapazität hat ihr Maximum, wenn die Lösung ungefähr 6-molar in bezug auf Essigsäure ist.

Die Kurve II stellt die Abhängigkeit des $p_{K_A}$ von der Zusammensetzung des Gemisches dar. Weil die Dielektrizitätskonstante in den Wasser—Essigsäure-Gemischen bis jetzt nicht bestimmt worden ist, haben wir nicht die Möglichkeit, $K_A$ mit der Dielektrizitätskonstante des Gemisches zu vergleichen. Aber qualitativ entspricht die in den wasserärmsten Gemischen auftretende starke Abnahme von $K_A$ mit der Abnahme des Wassergehaltes dem kleinen Wert der Dielektrizitätskonstante der Essigsäure[4]).

[1]) KILPI, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 121. [2]) KOLTHOFF und WILLMAN, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1011. [3]) KILPI, Suomen Kemistilehti (B) **9** (1936) 9. [4]) Vgl. KILPI und WARSILA, loc. cit.

Tabelle 2.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $c_E$ . . . . . | 0·001 | 0·01 | 0·05 | 0·10 |
| $K_A \cdot 10^5$ (beob.) . | 1·79 | 1·88 | 2·02 | 2·07 |
| $K_A \cdot 10^5$ (ber.) . . | (1·79) | 1·83 | 1·88 | 1·90 |
| $\mu$ . . . . . | $1{\cdot}34 \cdot 10^{-4}$ | $4{\cdot}34 \cdot 10^{-4}$ | $1{\cdot}005 \cdot 10^{-3}$ | $1{\cdot}44 \cdot 10^{-3}$ |
| $c_E$ . . . . . | 0·49 | 0·98 | 2·00 | 7·00 |
| $K_A \cdot 10^5$ (beob.) . | 2·27 | 2·51 | 2·10 | 1·13 |
| $K_A \cdot 10^5$ (ber.) . . | 1·99 | 2·05 | 2·10 | 2·17 |
| $\mu$ . . . . . | $3{\cdot}33 \cdot 10^{-3}$ | $4{\cdot}96 \cdot 10^{-3}$ | $6{\cdot}48 \cdot 10^{-3}$ | $8{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$ |

In den verdünntesten Essigsäurelösungen nimmt $K_A$ mit der Konzentration der Essigsäure zu. Diese Zunahme von $K_A$ wird teilweise dadurch verursacht, daß die Ionenaktivitätskoeffizienten mit der Zunahme der Elektrolytkonzentration kleiner werden. In der Tabelle 2 sind die mit *KOH* bestimmten Werte $K_A$ mit den Werten verglichen, die sich nach der Gleichung:

$$K_A = K_{O,A} f_u / f_H f_A \tag{3}$$

durch Reduzieren aus dem in 0·001 mol. Lösung bestimmten Wert ergeben, wenn die Ionenaktivitätskoeffizienten nach der DEBYE-HÜCKELschen, bei kleinen Elektrolytkonzentrationen in der Wasserlösung geltenden Gleichung

$$-\log f_i = 0{\cdot}5\sqrt{\mu} \tag{4}$$

berechnet werden. $\mu$ ist die nach der Konzentration und Dissoziationskonstante der Essigsäure berechnete Ionenstärke. Den beobachteten Werten entsprechend, nehmen die berechneten Werte von $K_A$ mit der Elektrolytkonzentration zu, obgleich deren Zunahme langsamer ist als die der beobachteten. Aus der stärkeren Zunahme der beobachteten Werte von $K_A$ ist gemäß der Gleichung (3) auf eine Vergrößerung des Aktivitätskoeffizienten der undissoziierten Essigsäure mit der Konzentration zu schließen.

Daß man bei größeren Konzentrationen durch obiges Reduzieren mit Hilfe der DEBYE-HÜCKELschen Gleichung zu große Werte für $K_A$ bekommt, wird nach Obigem durch die Verminderung der Dielektrizitätskonstante des Gemisches verursacht.

### Die Messungen.

Die Pufferkapazität wurde in früher geschilderter Weise[1]) bestimmt. Die angewendete Wasserstoffelektrode und die Meßinstrumente waren dieselben wie in den Messungen mit Eisessig.

[1]) KILPI, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 125.

Als Meßflüssigkeiten wurden in den verdünnteren Essigsäurelösungen die Wasserlösungen der bezüglichen starken Säuren und Basen angewendet. Bei größerem Essigsäuregehalt waren die Säuren und Basen im bezüglichen Gemisch aufgelöst, um eine Veränderung des Wassergehaltes des Gemisches beim Zufügen der Meßflüssigkeit zu vermeiden.

Die an Essigsäure reicheren Wasser–Essigsäure-Gemische wurden aus gemessenen Mengen Eisessig und Wasser bereitet. Die Volumenkontraktion wurde bei den Berechnungen nicht berücksichtigt, weil deren Wirkung auf die Berechnungsresultate von untergeordneter Bedeutung ist.

Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt, die bei jeder Tabelle angegeben wird.

In den Tabellen sind dieselben Bezeichnungen angewendet wie früher. $c$ ist die Konzentration von Essigsäure in Molen pro Liter Lösung.

Tabelle 3.

$c_a = 0{\cdot}01$; $v_a = 50$ cm³; $T = 21°$ C.

| $t$ | $a$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | | | 520·8 | |
| 1 | | | | 13 |
| 2 | 0·045 | 0·9506 norm. *NaOH* | 533·8 | 10·7 |
| 3 | | | 544·5 | 9 |
| 1 | | | 553·5 | 8·9 |
| 2 | 0·050 | | 544·6 | 11·2 |
| 3 | 0·075 | 0·9291 norm. $HClO_4$ | 533·4 | 12·9 |
| 4 | 0·100 | | 520·5 | 12·2 |
| 5 | | | 508·3 | 10·4 |
| 6 | | | 497·9 | 9·0 |
| | | | 488·9 | |

$\Delta E_{max}$ (graph.) mit $HClO_4$: 13·6 mV.
Mit *NaOH*: $K_A = 1{\cdot}74 \cdot 10^{-5}$.
Mit $HClO_4$: $K_A = 1{\cdot}82 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 4.

$c_a = 0{\cdot}02$; $v_a = 50$ cm³; $T = 22°$ C.

| $t$ | $a$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | | | 513·2 | |
| 1 | | | | 10·1 |
| 2 | 0·055 | 0·9506 norm. *NaOH* | 523·3 | 9·3 |
| 3 | | | 532·6 | 8·0 |
| 1 | | | 540·6 | 6·0 |
| 2 | 0·045 | | 534·6 | 6·5 |
| 3 | | 0·9291 norm. $HClO_4$ | 528·1 | 8·3 |
| 4 | 0·090 | | 519·8 | 8·8 |
| 5 | | | 511·0 | 7·7 |
| 6 | | | 503·3 | 7·3 |
| | | | 496·0 | |

Mit *NaOH*: $K_A = 2{\cdot}17 \cdot 10^{-5}$.
Mit $HClO_4$: $K_A = 1{\cdot}82 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 5.

$c_a = 0{\cdot}05$; $v_a = 50$ cm³; $T = 21°$ C.

| $t$ | $a$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0·00 | | 500·4 | |
| 2 | 0·055 | | | 12·0 |
| 4 | 0·110 | 0·9506 norm. *NaOH* | 512·4 | 10·6 |
| 6 | 0·165 | | 523·0 | 8·6 |
| 3 | 0·075 | | 531·6 | 11·4 |
| 6 | 0·150 | | 520·2 | 14·6 |
| 9 | 0·225 | 0·9291 norm. $HClO_4$ | 505·6 | 16·3 |
| 12 | 0·300 | | 489·3 | 12·0 |
| 15 | | | 477·3 | 8·7 |
| | | | 468·6 | |

$\Delta E_{max}$ (graph.) mit $HClO_4$: 17·0 mV.
Mit *NaOH*: $K_A = 2{\cdot}44 \cdot 10^{-5}$.
Mit $HClO_4$: $K_A = 2{\cdot}14 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 6.

$c_a = 0{\cdot}1$; $v_a = 50$ cm³; $T = 20°$ C.

| $t$ | $a$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0·00 | | 491·3 | |
| 2 | | | | 8·1 |
| 4 | 0·11 | 0·9506 norm. *NaOH* | 499·4 | 7·6 |
| 6 | | | 507·0 | 6·9 |
| 8 | 0·22 | | 513·9 | 6·5 |
| 2 | | | 520·4 | 4·1 |
| 4 | | | 516·3 | 4·3 |
| 6 | 0·12 | 0·9291 norm. $HClO_4$ | 512·0 | 5·8 |
| 8 | 0·165 | | 506·2 | 6·7 |
| 10 | 0·210 | | 499·5 | 7·0 |
| 12 | 0·255 | | 492·2 | 6·5 |
| 14 | 0·300 | | 485·7 | 6·0 |
| | | | 479·7 | |

Mit *NaOH*: $K_A = 2{\cdot}66 \cdot 10^{-5}$.
Mit $HClO_4$: $K_A = 2{\cdot}26 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 7.

$c_a = 0{\cdot}4903$; $v_a = 50$ cm³; $T = 21°$ C.

| $t$ | $a$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0·000 | | 470·9 | |
| | | | | 10·6 |
| 6 | 0·165 | | 481·5 | |
| | | 0·9506 norm. | | 9·5 |
| 12 | 0·330 | | 491·0 | |
| | | *NaOH* | | 8·1 |
| 18 | 0·500 | | 499·1 | |
| | | | | 7·7 |
| 8 | 0·170 | | 491·4 | |
| | | | | 9·4 |
| 16 | 0·335 | | 482·0 | |
| | | 0·9291 norm. | | 11·3 |
| 24 | 0·515 | | 470·7 | |
| | | *HClO₄* | | 10·7 |
| 32 | 0·690 | | 460·0 | |
| | | | | 8·6 |
| 40 | 0·875 | | 451·4 | |
| | | | | 6·3 |
| 48 | 1·060 | | 445·1 | |

$\Delta E_{max}$ (graph.) mit $HClO_4$: 12 mV.
Mit $NaOH$: $K_A = 2{\cdot}87 \cdot 10^{-5}$.
Mit $HClO_4$: $K_A = 2{\cdot}50 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 8.

$c_a = 0{\cdot}9806$; $v_a = 50$ cm³; $T = 21°$ C.

| $t$ | $a$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0·00 | | 464·2 | |
| | | | | 9·4 |
| 8 | 0·22 | | 473·6 | |
| | | 0·9506 norm. | | 8·5 |
| 16 | 0·44 | | 482·1 | |
| | | *NaOH* | | 7·5 |
| 24 | 0·66 | | 489·6 | |
| | | | | 8·4 |
| 10 | 0·235 | | 481·2 | |
| | | | | 9·6 |
| 20 | 0·470 | | 471·6 | |
| | | 0·9291 norm. | | 10·2 |
| 30 | 0·705 | | 461·4 | |
| | | *HClO₄* | | 9·4 |
| 40 | 0·935 | | 452·0 | |
| | | | | 7·6 |
| 50 | | | 444·4 | |

Mit $NaOH$: $K_A = 3{\cdot}24 \cdot 10^{-5}$.
Mit $HClO_4$: $K_A = 2{\cdot}93 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 9. Gemisch: 5·75 cm³ 99·2 % Eisessig + 44·25 cm³ $H_2O$. $c_a = 2$; $v_a = 50$ cm³; $T = 22{\cdot}5°$ C.

| $a$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|
| 0·0 | | 451·6 | |
| | | | 10·6 |
| 0·3 | 0·9506 norm. *NaOH* | 462·2 | |
| | | | 9·1 |
| 0·6 | 0·9506 norm. *NaOH* | 471·3 | |
| | | | 7·7 |
| 0·9 | 0·0506 norm. *NaOH* | 479·0 | |
| | | | 7·4 |
| 0·3 | 0·9291 norm. $HClO_4$ | 471·6 | |
| | | | 8·4 |
| 0·6 | 0·9291 norm. $HClO_4$ | 463·2 | |
| | | | 9·5 |
| 0·9 | 0·9291 norm. $HClO_4$ | 453·7 | |
| | | | 9·7 |
| 1·2 | 0·9291 norm. $HClO_4$ | 444·0 | |
| | | | 7·5 |
| 1·5 | 0·9291 norm. $HClO_4$ | 436·5 | |
| | | | 6·2 |
| 1·8 | 0·9291 norm. $HClO_4$ | 430·3 | |

$\Delta E_{max}$ (graph.) mit $HClO_4$: 10·3 mV.
Mit $NaOH$: $K_A = 2{\cdot}36 \cdot 10^{-5}$.
Mit $HClO_4$: $K_A = 2{\cdot}29 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 10. Gemisch: 14·4 cm³ 99·2 % Eisessig + 35·6 cm³ $H_2O$. $c_a = 5$; $v_a = 50$ cm³; $T = 21{\cdot}5°$ C.

| $a$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|
| 0·0 | | 433·5 | |
| | | | 12·1 |
| 0·5 | 0·9506 norm. *NaOH* | 445·6 | |
| | | | 10·2 |
| 1·0 | 0·9506 norm. *NaOH* | 455·8 | |

$K_A = 1{\cdot}99 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 11. Gemisch: 14·4 cm³ 99·2 % Eisessig + 35·6 cm³ $H_2O$ + 200 mg $CH_3CO_2Na$, aq; $c = 5$; $v_a = 50$ cm³; $T = 23°$ C; Meßflüssigkeit: 0·6615 norm. $HClO_4$ in 5 mol. Essigsäure.

| $a$ | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|
| 0·0 | 465·3 | |
| | | 6·0 |
| 0·5 | 459·3 | |
| | | 6·8 |
| 1·0 | 452·5 | |
| | | 8·1 |
| 1·5 | 444·4 | |
| | | 8·5 |
| 2·0 | 435·9 | |
| | | 8·1 |
| 2·5 | 427·8 | |
| | | 7·1 |
| 3·0 | 420·7 | |
| | | 5·7 |
| 3·5 | 415·0 | |

$K_A = 1{\cdot}84 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 12. Gemisch: 20·1 cm³ 99·2 % Eisessig + 29·9 cm³ $H_2O$ + 200 mg $CH_3 \cdot CO_2Na$, aq; $c = 7$; $v_a = 50$ cm³; $T = 24°$ C; Meßflüssigkeit: 0·5555 norm. $HClO_4$ bzw. 0·5685 norm. *Na*-Acetat in 7 mol. Essigsäure.

| $a$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|
| 0·00 | | 452·8 | |
| | | | 10·6 |
| 1·00 | $HClO_4$ | 442·2 | |
| | | | 12·9 |
| 2·00 | $HClO_4$ | 429·3 | |
| | | | 13,2 |
| 3·00 | $HClO_4$ | 416·1 | |
| | | | 10·5 |
| 4·00 | $HClO_4$ | 405·6 | |
| | | | 6·8 |
| 0·75 | *Na*-Acetat | 412·4 | |
| | | | 7·1 |
| 1·50 | *Na*-Acetat | 419·5 | |
| | | | 9·2 |
| 2·25 | *Na*-Acetat | 428·7 | |
| | | | 8·2 |
| 3·00 | *Na*-Acetat | 436·9 | |
| | | | 7 |
| 3·75 | *Na*-Acetat | 443·9 | |

$\Delta E_{max}$ (graph.) mit $NaOH$: 9·4 mV.
$\Delta E_{max}$ (graph.) mit $HClO_4$: 14·3 mV.
Mit *Na*-Acetat: $K_A = 1{\cdot}54 \cdot 10^{-5}$.
Mit $HClO_4$: $K_A = 1{\cdot}31 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 13. Gemisch: 28·8 cm³ 99·2% Eisessig + 21·2 cm³ $H_2O$ + 200 mg $CH_3CO_2Na$, aq; $c = 10$; $v_a = 50$ cm³; $T = 22·5°$ C; Meßflüssigkeit: 0·3939 norm. $HClO_4$ bzw. 0·4031 norm. *Na*-Acetat in 10 mol. Essigsäure.

| $a$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|
| 0·0 | | 435·0 | |
| 1·0 | $HClO_4$ | 426·6 | 8·4 |
| 2·0 | $HClO_4$ | 417·2 | 9·4 |
| 3·0 | $HClO_4$ | 406·3 | 10·9 |
| 4·0 | $HClO_4$ | 395·8 | 10·5 |
| 5·0 | $HClO_4$ | 387·0 | 8·8 |
| 1·0 | *Na*-Acetat | 395·8 | 8·8 |
| 2·0 | *Na*-Acetat | 405·9 | 10·1 |
| 3·0 | *Na*-Acetat | 414·9 | 9·0 |
| 4·0 | *Na*-Acetat | 422·2 | 7·3 |

$\Delta E_{max}$ (graph.) mit $HClO_4$: 11·5 mV.

Mit *Na*-Acetat: $K_A = 8·10 \cdot 10^{-6}$.

Mit $HClO_4$: $K_A = 6·80 \cdot 10^{-6}$.

Tabelle 14. Gemisch: 39·45 cm³ 99·2% Eisessig + 10·55 cm³ $H_2O$ + 150 mg $CH_3CO_2Na$, aq; $c = 13·72$; $v_a = 50$ cm³; $T = 23·5°$ C; Meßflüssigkeit: 0·1960 norm. $HClO_4$ bzw. 0·2006 norm. *Na*-Acetat in 13·72 mol. Essigsäure.

| $a$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|
| 0·0 | | 404·3 | |
| 1·0 | $HClO_4$ | 397·6 | 6·7 |
| 2·0 | $HClO_4$ | 390·3 | 7·3 |
| 3·0 | $HClO_4$ | 381·9 | 8·4 |
| 4·0 | $HClO_4$ | 371·9 | 10·0 |
| 5·0 | $HClO_4$ | 359·6 | 12·3 |
| 6·0 | $HClO_4$ | 347·3 | 12·3 |
| 7·0 | $HClO_4$ | 338·0 | 9·3 |
| 1·0 | *Na*-Acetat | 348·2 | 10·2 |
| 2·0 | *Na*-Acetat | 359·6 | 11·4 |
| 3·0 | *Na*-Acetat | 369·8 | 10·2 |

$\Delta E_{max}$ (graph.) mit $HClO_4$: 13·6 mV.

Mit *Na*-Acetat: $K_A = 1·08 \cdot 10^{-6}$.

Mit $HClO_4$: $K_A = 8·18 \cdot 10^{-7}$.

Tabelle 15. Gemisch: 46 cm³ 99·2% Eisessig + 4 cm³ $H_2O$ + 25 mg $CH_3CO_2Na$, aq; $c = 16$; $v_a = 50$ cm³; $T = 22·5°$ C; Meßflüssigkeit: 0·0743 norm. $HClO_4$ bzw. 0·07605 *Na*-Acetat in 16 mol. Essigsäure.

| $a$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|
| 0·0 | | 360·3 | |
| 1·2 | $HClO_4$ | 340·2 | 7·0 |
| 1·5 | $HClO_4$ | 333·2 | 8·2 |
| 1·8 | $HClO_4$ | 325·0 | 8·8 |
| 2·1 | $HClO_4$ | 316·2 | 10·0 |
| 2·4 | $HClO_4$ | 306·2 | 9·5 |
| 2·7 | $HClO_4$ | 296·7 | 7·7 |
| 3·0 | $HClO_4$ | 289·0 | 16·3 |
| 0·5 | *Na*-Acetat | 305·3 | 15·8 |
| 1·0 | *Na*-Acetat | 321·1 | 10·9 |
| 1·5 | *Na*-Acetat | 332·0 | |

$\Delta E_{max}$ (graph.) mit $HClO_4$: 10·5 mV.

Mit *Na*-Acetat: $K_A = 1·93 \cdot 10^{-8}$.

Mit $HClO_4$: $K_A = 1·67 \cdot 10^{-8}$.

Tabelle 16.

$c = 0·001$; $v_a = 50$ cm³; $T = 25°$ C.

| $t$ | $a$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | | | 551·3 | |
| 1 | | | 555·3 | 4·0 |
| 2 | | | 560·0 | 4·7 |
| 3 | | 0·08879 norm. | 564·7 | 4·7 |
| 4 | 0·12 | *KOH* | 568·7 | 4·0 |
| 5 | | | 572·0 | 3·3 |
| 2 | | | 560·4 | 11·6 |
| 4 | 0·15 | 0·08979 norm. | 547·5 | 12·9 |
| 6 | | *HCl* | 536·2 | 11·3 |

$\Delta E_{max}$ (graph.) mit *KOH*: 5·1 mV.

Mit *KOH*: $K_A = 1·79 \cdot 10^{-5}$.

Mit *HCl*: $K_A = 1·76 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 17.

$c_a = 0{\cdot}01$; $v_a = 50$ cm³; $T = 25°$ C.

| $t$ | $a$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | | | 521·5 | |
| 1 | | | | 13·0 |
| 2 | 0·045 | 0·9767 norm. *KOH* | 534·5 | 11·6 |
| 3 | | | 546·1 | 11·0 |
| 1 | 0·025 | | 557·1 | 9·1 |
| 2 | | | 548·0 | 10·3 |
| 3 | | 0·8380 norm. *HCl* | 537·7 | 12·0 |
| 4 | 0·100 | | 525·7 | 12·0 |
| 5 | | | 513·7 | 10·5 |
| 6 | | | 503·2 | 9·6 |
| | | | 493·6 | |

$\Delta E_{max}$ (graph.) mit *HCl*: 12·8 mV.

Mit *KOH*: $K_A = 1{\cdot}88 \cdot 10^{-5}$.

Mit *HCl*: $K_A = 1{\cdot}76 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 19.

$c_a = 0{\cdot}1$; $v_a = 50$ cm³; $T = 25°$ C.

| $t$ | $a$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | | | 493·6 | |
| 2 | 0·055 | 0·9767 norm. *KOH* | 503·2 | 9·6 |
| 4 | 0·105 | | 511·6 | 8·4 |
| 6 | 0·165 | | 518·8 | 7·2 |
| 3 | 0·075 | | 510·3 | 8·5 |
| 6 | 0·150 | 0·8380 norm. *HCl* | 500·1 | 10·2 |
| 9 | | | 489·0 | 11·1 |
| 12 | | | 479·4 | 9·6 |
| 15 | | | 471·7 | 7·7 |

Mit *KOH*: $K_A = 2{\cdot}07 \cdot 10^{-5}$.

Mit *HCl*: $K_A = 2{\cdot}10 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 21.

$c_a = 0{\cdot}9806$; $v_a = 50$ cm³; $T = 24°$ C.

| $t$ | $a$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0·00 | | 463·5 | |
| 8 | 0·23 | 0·9767 norm. *KOH* | 475·1 | 11·6 |
| 16 | 0·46 | | 485·1 | 10·0 |
| 24 | 0·69 | | 493·3 | 8·2 |
| 10 | 0·265 | | 485·3 | 8·0 |
| 20 | 0·530 | | 475·7 | 9·6 |
| 30 | 0·795 | 0·8380 norm. *HCl* | 465·0 | 10·7 |
| 40 | | | 454·6 | 10·4 |
| 50 | | | 445·5 | 9·1 |
| 60 | | | 438·5 | 7·0 |

$\Delta E_{max}$ (graph.) mit *HCl*: 11·2 mV.

Mit *KOH*: $K_A = 2{\cdot}51 \cdot 10^{-5}$.

Mit *HCl*: $K_A = 2{\cdot}55 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 18.

$c_a = 0{\cdot}05$; $v_a = 50$ cm³; $T = 25°$ C.

| $t$ | $a$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | | | 503·0 | |
| 2 | 0·05 | 0·9767 norm. *KOH* | 516·1 | 13·1 |
| 4 | 0·105 | | 527·0 | 10·9 |
| 6 | | | 535·8 | 8·8 |
| 3 | 0·075 | | 525·8 | 10·0 |
| 6 | 0·150 | 0·8380 norm. *HCl* | 513·0 | 12·8 |
| 9 | 0·225 | | 497·2 | 15·8 |
| 12 | 0·300 | | 484·5 | 12·7 |
| 15 | | | 474·9 | 9·6 |

Mit *KOH*: $K_A = 2{\cdot}02 \cdot 10^{-5}$.

Mit *HCl*: $K_A = 2{\cdot}05 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 20.

$c_a = 0{\cdot}49$; $v_a = 50$ cm³; $T = 23°$ C.

| $t$ | $a$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | | | 471·1 | |
| 6 | 0·15 | 0·9767 norm. *KOH* | 482·3 | 11·2 |
| 12 | 0·30 | | 492·3 | 10·0 |
| 18 | 0·45 | | 500·6 | 8·3 |
| | 0·20 | | 491·6 | 9·0 |
| | 0·40 | 0·8380 norm. *HCl* | 480·6 | 11·0 |
| | 0·60 | | 468·7 | 11·9 |
| | 0·80 | | 458·4 | 10·3 |
| | 1·00 | | 450·3 | 8·1 |

$\Delta E_{max}$ (graph.) mit *HCl*: 12·5 mV.

Mit *KOH*: $K_A = 2{\cdot}27 \cdot 10^{-5}$.

Mit *HCl*: $K_A = 2{\cdot}33 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 22. Gemisch: 5·75 cm³ 99·2 % Eisessig + 44·25 cm³ $H_2O$; $c_a = 2$; $v_a = 50$ cm³; $T = 27°$ C.

| $a$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|
| 0·0 | | 452·6 | |
| 0·3 | 0·9767 norm. *KOH* | 464·3 | 11·7 |
| 0·6 | 0·9767 norm. *KOH* | 474·4 | 10·1 |
| 0·9 | 0·9767 norm. *KOH* | 482·6 | 8·2 |
| 0·3 | 0·8380 norm. *HCl* | 475·0 | 7·6 |
| 0·6 | 0·8380 norm. *HCl* | 467·2 | 7·8 |
| 0·9 | 0·8380 norm. *HCl* | 458·2 | 9·0 |
| 1·2 | 0·8380 norm. *HCl* | 449·1 | 9·1 |
| 1·5 | 0·8380 norm. *HCl* | 440·8 | 8·3 |

Mit *KOH*: $K_A = 2{\cdot}10 \cdot 10^{-5}$.

Mit *HCl*: $K_A = 2{\cdot}12 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 23. Gemisch: 20·1 cm³ 99·2% Eisessig + 29·9 cm³ $H_2O$ + 200 mg $CH_3CO_2Na$, aq; $c = 7$; $v_a = 50$ cm³; $T = 26·5°$ C; Meßflüssigkeit: 0·5011 norm. $HCl$ bzw. 0·5841 norm. $K$-Acetat in 7 mol. Essigsäure

| $a$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|
| 0·00 | | 452·7 | |
| | | | 7·2 |
| 0·75 | $HCl$ | 445·5 | |
| | | | 7·6 |
| 1·50 | $HCl$ | 437·9 | |
| | | | 9·2 |
| 2·25 | $HCl$ | 428·7 | |
| | | | 10·0 |
| 3·00 | $HCl$ | 418·7 | |
| | | | 9·0 |
| 3·75 | $HCl$ | 409·7 | |
| | | | 7·1 |
| 4·50 | $HCl$ | 402·6 | |
| | | | 8·9 |
| 0·75 | $K$-Acetat | 411·5 | |
| | | | 10·8 |
| 1·50 | $K$-Acetat | 422·3 | |
| | | | 10·2 |
| 2·25 | $K$-Acetat | 432·5 | |
| | | | 8·5 |
| 3·00 | $K$-Acetat | 441·0 | |

$\Delta E_{max}$ (graph.) mit $HCl$: 10·4 mV.
$\Delta E_{max}$ (graph.) mit $K$-Acetat: 11·4 mV.
Mit $K$-Acetat: $K_A = 1·12 \cdot 10^{-5}$.
Mit $HCl$: $K_A = 1·13 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 24. Gemisch: 39·45 cm³ 99·2% Eisessig + 10·55 cm³ $H_2O$ + 100 mg $CH_3 \cdot CO_2Na$, aq: $c = 13·72$; $v_a = 50$ cm³; $T = 27°$ C; Meßflüssigkeit: 0·1768 norm. $HCl$ bzw. 0·2061 norm. $K$-Acetat in 13·72 mol. Essigsäure.

| $a$ | Meßflüssigkeit | $E$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|
| 0·00 | | 393·3 | |
| | | | 5·8 |
| 0·75 | $HCl$ | 387·5 | |
| | | | 7·0 |
| 1·50 | $HCl$ | 380·5 | |
| | | | 8·0 |
| 2·25 | $HCl$ | 372·5 | |
| | | | 6·5 |
| 3·00 | $HCl$ | 366·0 | |
| | | | 5·9 |
| 3·75 | $HCl$ | 360·1 | |
| | | | 9·7 |
| 0·75 | $K$-Acetat | 369·8 | |
| | | | 11·2 |
| 1·50 | $K$-Acetat | 380·0 | |
| | | | 9·0 |
| 2·25 | $K$-Acetat | 389·0 | |

$\Delta E_{max}$ (graph.) mit $KCl$: 9·5 mV.
$\Delta E_{max}$ (graph.) mit $K$-Acetat: 12·0 mV.
Mit $K$-Acetat: $K_A = 6·75 \cdot 10^{-7}$.
Mit $HCl$: $K_A = 8·82 \cdot 10^{-7}$.

Helsinki (Finnland), Chemisches Laboratorium der Universität.

# Über den osmotischen Druck von Methylcellulosen.

## 145. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen[1]).

Von

**G. V. Schulz.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 9. 36.)

Messungen des osmotischen Druckes in einer polymerhomologen Reihe von Methylcellulosen ergeben, daß dieser ein Verhalten zeigt, das von dem bei anderen hochmolekularen Stoffen gefundenen abweicht. Bei Konzentrationen unter 0·5% ist der osmotische Druck ebenso wie die Viscosität normal; demnach liegen bei diesen Konzentrationen in der Lösung einfache Fadenmoleküle vor. Bei höheren Konzentrationen treten Abweichungen auf, die vorläufig nicht mit Sicherheit gedeutet werden können. Es wird gezeigt, daß Verbindungen mit diesem Verhalten einer bestimmten Stoffklasse (unvollständig substituierte, hydroxylhaltige Kohlenhydrate) angehören.

Während der osmotische Druck der Lösungen organischer Kolloide nur in seltenen Fällen der einfachen VAN T' HOFFschen Gleichung gehorcht (z. B. beim Ovalbumin und Serumalbumin[2]) unter gewissen Bedingungen), läßt er sich in den meisten Fällen durch die vereinfachte VAN DER WAALSsche Gleichung darstellen[3]):

$$p = \frac{RTc}{M(1 - cs)}. \tag{1}$$

Hierin bedeutet $p$ den osmotischen Druck, $c$ die Konzentration, $M$ das Molekulargewicht und $s$ das spezifische Kovolumen, d. h. das Volumen, das 1 g des Gelösten in der Lösung beansprucht. Die Stoffe, deren osmotischer Druck der Gleichung (1) gehorcht, kann man wieder in zwei Gruppen einteilen:

1. Stoffe, die ein kleines und innerhalb eines weiten Konzentrationsbereiches konstantes spezifisches Kovolumen haben [Hämoglobin[4]), Myogen[5])], deren Abweichungen vom VAN T' HOFFschen Gesetz also durch nur eine Konstante, nämlich $s$ erfaßt werden können.

---

[1]) **144.** Mitteilung. STAUDINGER, H., Z. angew. Ch. **49** (1936) im Druck; 143. Mitteilung. SCHULZ, G. V., Z. angew. Ch. **49** (1936) im Druck. [2]) SÖRENSEN, S. P. L., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **106** (1919) 1. PAULI, W. und FENT, P., Kolloid-Z. **67** (1934) 288. [3]) SCHULZ, G. V., Z. physik. Chem. (A) **158** (1932) 273 (I); **160** (1932) 409 (II); **176** (1936) 317 (III). [4]) ADAIR, Proc. Roy. Soc. London (A) **109** (1925) 292. J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 269. [5]) WEBER, H. H. und STÖVER, R., Biochem. Z. **295** (1933) 269.

2. Stoffe, deren spezifisches Kovolumen sehr groß und konzentrationsabhängig ist. Hierzu gehören die Polyprene (Kautschuk, Guttapercha, Balata), Nitrocellulosen, Polystyrole, Polyäthylenoxyde und die Gelatine[1]). Bei diesen sind die Abweichungen vom VAN T' HOFFschen Gesetz durch zwei Konstanten — $k$ und $\nu$ — zu beschreiben, da bei ihnen das spezifische Kovolumen mit dem osmotischen Druck in der von Gleichung (1) unabhängigen Beziehung

$$p = k s^{-\nu} \tag{2}$$

steht. Wie an anderer Stelle gezeigt wird, hängen diese Unterschiede im osmotischen Verhalten mit dem Bau der gelösten Moleküle zusammen[2]).

Es scheint nun eine weitere Gruppe von Substanzen zu geben, bei denen die Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Konzentration einen so komplizierten Funktionsverlauf hat, daß man sie nicht durch die VAN DER WAALSsche Volumkorrektur erfassen kann. So zeigten osmotische Messungen von W. HERZ[3]), daß der osmotische Druck von Celliten in Methyl-Glykol-Acetat einen Wendepunkt bei einer Konzentration von 5 g/Liter hat. In diese Gruppe gehört auch die Methylcellulose, über die nachfolgend berichtet wird.

Es wurden Messungen an vier verschieden stark abgebauten Methylcellulosen in wässeriger Lösung ausgeführt. Die benutzten Präparate sind a. a. O.[4]) genauer beschrieben. Die für das Verständnis der hier mitgeteilten Messungen nötigen Daten sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die Meßmethodik ist bei G. V. SCHULZ (loc. cit. III) beschrieben. Es wurde jede einzelne Konzentration zwei- bis dreimal gemessen und hieraus ein Mittelwert gebildet, über dessen Genauigkeit Tabelle 2 Auskunft gibt. Die Lösung wurde für jede Messung einzeln angesetzt. Die Endeinstellung ist unabhängig davon, ob sie von höheren oder niederen Werten aus erfolgt.

Tabelle 1. Charakteristische Daten der benutzten Präparate.

| Nr. | % $OCH_3$ | lim $\eta_{sp}/c_{gm}$ | $M$ (viscos.) $k_m = 10 \cdot 10^{-4}$ | lim $p/c$ | $M$ (osmot.) |
|---|---|---|---|---|---|
| I | 22·5 | 90 | 90000 | $0{\cdot}30 \cdot 10^{-3}$ | 82000 |
| II | 25·34 | 80 | 80000 | $0{\cdot}31 \cdot 10^{-3}$ | 79000 |
| III | 24·65 | 56 | 56000 | $0{\cdot}50 \cdot 10^{-3}$ | 49000 |
| IV | 23·4 | 43 | 43000 | $0{\cdot}53 \cdot 10^{-3}$ | 46000 |

[1]) Berechnungen bei G. V. SCHULZ (I und III) nach Messungen von KROEPELIN und BRUMSHAGEN (Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928) 2441), CASPARI (J. chem. Soc. London **105** (1914) 2139), DUCLAUX (C. R. Acad. Sci. Paris **152** (1911) 1580), KUNITZ (J. gen. Phys. **10** (1927) 811) sowie eigenen Messungen. [2]) STAUDINGER, H. und SCHULZ, G. V., Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2336. [3]) HERZ, W., Cellulosechem. **15** (1934) 95. — Neuere Messungen von M. ULMANN zeigen diesen Effekt in noch stärkerem Maße (Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 1426). [4]) STAUDINGER, H. und SCHULZ, G. V., Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2327.

Tabelle 2. Osmotische Drucke der Methylcellulose III.

| $c$ (g/l) | $p \cdot 10^3$ Einzelwerte | | | $p \cdot 10^3$ Mittelwert | $p/c \cdot 10^3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0·6 | 0·6 | 0·65 | 0·63 | 0·63 |
| 2 | 1·4 | 1·55 | 1·55 | 1·5 | 0·75 |
| 3 | 2·35 | 2·4 | 2·45 | 2·4 | 0·80 |
| 4 | 3·3 | 3·4 | 3·5 | 3·4 | 0·85 |
| 5 | 3·95 | 4·0 | | 3·98 | 0·80 |
| 6 | 5·15 | 5·2 | | 5·17 | 0·86 |
| 8 | 7·9 | | | 7·9 | 0·99 |
| 10 | 10·5 | 10·7 | | 10·6 | 1·06 |
| 15 | 16·8 | 17·6 | | 17·2 | 1·15 |

Tabelle 3. Osmotische Drucke der Methylcellulosen I, II und IV.

| | Methylcellulose I | | Methylcellulose II | | Methylcellulose IV | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $c$ | $p \cdot 10^3$ | $p/c \cdot 10^3$ | $p \cdot 10^3$ | $p/c \cdot 10^3$ | $p \cdot 10^3$ | $p/c \cdot 10^3$ |
| 1 | 0·44 | 0·44 | 0·41 | 0·41 | 0·64 | 0·64 |
| 2 | 1·18 | 0·59 | 0·95 | 0·48 | 1·50 | 0·75 |
| 3 | 1·6 | 0·53 | 1·6 | 0·53 | 2·5 | 0·83 |
| 4 | 2·0 | 0·5 | 2·42 | $0·60_5$ | 3·55 | 0·89 |
| 5 | — | — | 2·93 | 0·59 | 4·15 | 0·83 |
| 6 | 3·3 | 0·55 | 4·0 | 0·67 | 5·2 | 0·87 |
| 8 | 5·2 | 0·65 | 5·8 | $0·72_5$ | 7·5 | 0·94 |
| 10 | 7·15 | $0·71_5$ | 7·8 | 0·78 | 10·6 | 1·06 |
| 15 | 13·9 | $0·92_5$ | 13·45 | 0·9 | 16·3 | 1·09 |

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabellen 2 und 3 angegeben und zwei der erhaltenen Meßreihen in der Fig. 1 graphisch aufgetragen. Wie man sieht, laufen die $p/c$ ($c$)-Kurven durch ein Minimum und ein Maximum. Der Effekt ist außerhalb der Fehler-

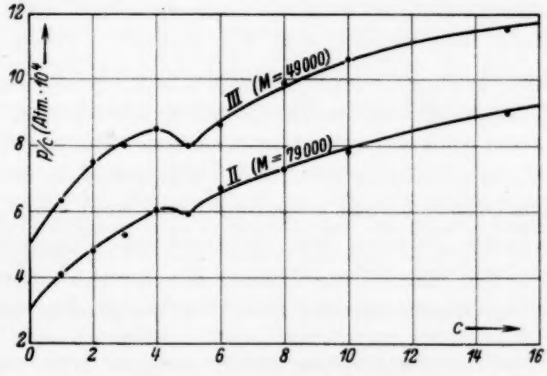



Fig. 1. Osmotischer Druck von Methylcellulosen in Wasser[1]).

[1]) Es sind nur zwei Methylcellulosen in die Figur aufgenommen, da sich die Kurven sonst zu sehr überschneiden würden.

grenze, da diese, wie aus der Tabelle 2 hervorgeht, nur wenige Prozente beträgt. Bei allen vier Meßreihen ist das Minimum bei der gleichen Konzentration (5 g/Liter). Es ist also nicht von der molaren Konzentration der Lösung abhängig, denn dann müßte es bei den Methylcellulosen mit den höheren Molekulargewichten bei ungefähr der doppelten Konzentration liegen. Der Kurvenverlauf ist bei der Methylcellulose I etwas abweichend. Das hängt vermutlich mit dem verhältnismäßig geringen Methoxylgehalt dieses Präparates zusammen. Das Minimum liegt auch hier wieder an derselben Stelle wie bei den übrigen Präparaten.

Es läge nahe, zur Beschreibung dieser komplizierten Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes die vollständige VAN DER WAALSsche Gleichung mit Druck- und Volumenkorrektur heranzuziehen. Jedoch reicht diese hierfür nicht aus, da sie keinen Wendepunkt für die $p/c$ $(c)$-Funktion liefert. (Die entsprechenden $pv(p)$-Diagramme bei Gasen haben bekanntlich nur ein Minimum.)

Es ist jedoch interessant, nach Gleichung (1) mit Hilfe der extrapolierten Molekulargewichte[1]), die in Tabelle 1 angegeben sind, die $s$-Werte auszurechnen und nun zu sehen, wie sich die gefundenen Komplikationen in der $s(p)$-Funktion ausdrücken. Diese gibt, wie früher gezeigt wurde[2]), bei der überwiegenden Mehrzahl der aus Fadenmolekülen aufgebauten Substanzen im logarithmischen Koordinatensystem zufolge Gleichung (2) eine Gerade, deren Lage vom Molekulargewicht unabhängig ist. Das abweichende osmotische Verhalten der Methylcellulosen bewirkt nun, wie Fig. 2 zeigt, eine sehr charakteristische Modifikation der $s(p)$-Kurve[3]). Diese scheint in zwei Äste zu zerfallen. Der zu Konzentrationen über 0·5 % gehörende Ast ist nicht gut ausgebildet. Hier scheinen zwischen den verschiedenen Präparaten systematische Abweichungen vorzuliegen. Dagegen zeigt der zu Konzentrationen unter 0·5 % gehörende Ast ein normales Verhalten. Die Gerade ist gut ausgebildet und zeigt keine systematischen Unterschiede zwischen den verschiedenen Präparaten. Auch die absoluten Werte für $s$ fallen nicht aus dem sonst üblichen Rahmen heraus. Sie entsprechen ungefähr den Werten von Polyäthylenoxyd

[1]) Eine Berechnung der Molekulargewichte nach der früher beschriebenen Methode (G. V. SCHULZ III) ist bei den Methylcellulosen wegen ihres abweichenden Verhaltens nicht möglich. [2]) SCHULZ, G. V., I und III. [3]) Die Methylcellulose I, die, wie schon bemerkt, eine etwas aus dem Rahmen fallende osmotische Kurve hat, ist in der Figur nicht aufgenommen.

in Wasser[1]). Da außerdem auch das STAUDINGERsche Viscositätsgesetz für die kleinen Konzentrationen gültig ist[2]), können wir schließen, daß die Methylcellulosen in Konzentrationen unter 0·5% als normale Fadenmoleküle in der Lösung vorliegen[3]).

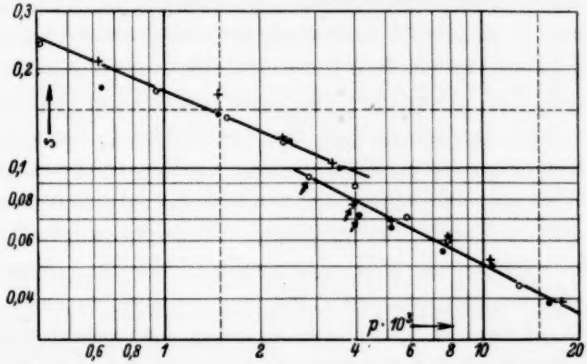



Fig. 2. Beziehung zwischen spezifischem Kovolumen ($s$) und osmotischem Druck, bei Methylcellulosen in Wasser. ○ $M = 79000$; + $M = 49000$; ● $M = 46000$. (Der Pfeil ↗ bezeichnet die Werte, die zur Konzentration 0·5% gehören.)

[1]) Vgl. SCHULZ, G. V., III, Tabelle 2 und Fig. 7. [2]) STAUDINGER, H. und SCHULZ, G. V., Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2327, Tabelle 5. [3]) Bei den Methylcellulosen ist es auch durch chemische Methoden sichergestellt worden, daß sie aus Fadenmolekülen bestehen. So zeigten H. STAUDINGER und H. SCHOLZ (Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 84), daß man Methylcellulosen unter Aufrechterhaltung der Kettenlänge aus den polymeranalogen Acetaten herstellen kann, und daß weiter ihre viscosimetrischen Molekulargewichte gut mit den von W. N. HAWORTH und H. MACHEMER (J. chem. Soc. London **1932**, 2270) nach der Endgruppenmethode bestimmten übereinstimmen. Es wurde übrigens damals von HAWORTH und MACHEMER sowie von STAUDINGER und SCHOLZ deutlich bemerkt, daß die untersuchten Methylcellulosen Derivate abgebauter Cellulosen sind. Dies übersieht K. HESS, wenn er neuerdings sagt, daß man auf Grund dieser Übereinstimmung chemischer und viscosimetrischer Methoden ursprünglich für die Cellulose eine Molekülgröße entsprechend 200 $C_6$-Einheiten angenommen hätte, und daß jetzt STAUDINGER nach Abänderung der Viscositätskonstante ein Molekulargewicht entsprechend 2000 $C_6$-Einheiten annimmt (Z. angew. Ch. **49** (1936) 556). Seit längerer Zeit wird von STAUDINGER (vgl. z. B.: Die hochmolekularen organischen Verbindungen. 1932. S. 512ff.) als Polymerisationsgrad der nativen Cellulose mindestens 1000 angegeben. Nach Ausarbeitung verbesserter Untersuchungsmethoden kann dieser Wert heute auf etwa 2000 präzisiert werden (STAUDINGER, H., Z. angew. Ch. **49** (1936) im Druck). Das höchstmolekulare Cellulosederivat, das bisher osmotisch gemessen werden konnte, ist eine Nitrocellulose vom Molekulargewicht 443000 entsprechend einem Polymerisationsgrad von 1600 (STAUDINGER, H. und SCHULZ, G. V., Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2327; SCHULZ, G. V., III).

Über die Ursache für die bei höheren Prozentgehalten auftretenden Abweichungen lassen sich vorläufig nur Vermutungen anstellen. Möglicherweise findet hier eine Bildung von koordinativen Doppelmolekülen statt. Da jedoch die Gesetzmäßigkeiten die sich sonst für den osmotischen Druck ergeben (Gleichungen von VAN T' HOFF, VAN DER WAALS und Quellungsgleichung) in diesem Gebiet nicht mehr anwendbar sind, besteht vorläufig keine Möglichkeit, mit Sicherheit etwas über die Natur dieser Lösungen auszusagen.

Es ist von Interesse, daß die beschriebene Erscheinung nur bei einer eng umgrenzten Gruppe von Stoffen aufzutreten scheint. Sie ist bisher nur bei einigen unvollständig substituierten Kohlehydraten, die also noch unabgesättigte Hydroxylgruppen enthalten, beobachtet worden, wie z. B. den Celliten. Weitere Messungen im hiesigen Laboratorium ergaben, daß auch Äthylcellulosen, die noch freie Hydroxylgruppen enthalten, ähnliche Anomalien zeigen. Daß tatsächlich die Hydroxylgruppen die Erscheinung hervorrufen, wird dadurch bewiesen, daß bei Absättigung derselben durch Acetylierung die Anomalien vollständig verschwinden. So ergeben Triacetylcellulosen[1]) sowie vollständig substituierte Äthyl-Acetylcellulosen[2]) völlig normale osmotische Kurven, bei denen die Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes durch die Gleichungen (1) und (2) einwandfrei erfaßt werden kann.

Die hier beschriebene Gruppe anormaler osmotischer Erscheinungen kommt wahrscheinlich dadurch zustande, daß der Solvatationszustand der hydroxylhaltigen Cellulosederivate in vorläufig noch nicht übersichtlicher Weise konzentrationsabhängig ist, weil die verschiedenen Gruppen im Molekül voneinander abweichende Lösungsmittelaffinitäten besitzen.

Ein reiches Material über das anormale Verhalten von Celliten findet sich in den bereits erwähnten Arbeiten von M. ULMANN[3]). Auf diese sei hier noch etwas eingegangen, da ULMANN aus seinen Versuchen sehr weitgehende Schlüsse zieht, die auf Grund der im Freiburger Laboratorium gemachten Erfahrungen abgelehnt werden müssen. ULMANN berechnet aus jedem bei irgendeiner Konzentration gemessenen osmotischen Druck nach der VAN T' HOFFschen Gleichung „Molekulargewichte". Da aber bei diesen Stoffen, wie die Versuche zeigen, die Gleichung von VAN T' HOFF nicht gültig ist, bekommt er einen merkwürdigen Gang seiner

[1]) Unveröffentlichte Versuche von G. DAUMILLER. [2]) Unveröffentlichte Versuche von F. REINECKE. [3]) ULMANN, M., loc. cit.; vgl. auch ULMANN, M., Molekülgrößenbestimmungen hochpolymerer Naturstoffe. Dresden und Leipzig 1936. S. 127ff.

„Molekulargewichte" mit der Konzentration, den er mit der Hypothese der „stufenweisen Dissoziation" zu erklären sucht. Die Cellite sollen nach ULMANN mit der Verdünnung in eigentümlichen Stufen fast bis zur monomeren Acetylglucose dissoziieren. Diese Annahme steht nun in völligem Widerspruch zu der Tatsache, daß man hochmolekulare Cellite bis zu den niedrigen Konzentrationen verdünnen kann, in denen sie nach ULMANN vollständig zerfallen, und sie dann aus diesen Lösungen mit dem ursprünglichen Molekulargewicht (z. B. 10000, 40000, 60000) zurückgewinnen kann[1]). Hierdurch ist bewiesen, daß die Makromoleküle der Cellite in verdünnter Eisessiglösung ihre ursprüngliche Größe behalten, es sei denn, daß sie mit einem ganz außerordentlichen „Erinnerungsvermögen"[2]) ausgestattet wären. ULMANN hat bisher zu diesen Resultaten keine Stellung genommen. Auch hat er meines Wissens bisher nicht den Versuch gemacht, seine niedrigen „Molekulargewichte" mit einer anderen, unabhängigen Methode zu beweisen, obgleich so kleine Moleküle z. B. durch ihre schnelle Diffusion leicht nachweisbar sein sollten[3]).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchte ich auch an dieser Stelle für ein Forschungsstipendium danken, durch das diese Untersuchung ermöglicht wurde.

[1]) STAUDINGER, H. und STARK, W., Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1930) 2313; STAUDINGER, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 474. [2]) Nach einem Ausdruck von HESS, K. und ULMANN, M., Liebigs Ann. Chem. **504** (1933) 87. [3]) Vgl. auch die Diskussionsbemerkungen von W. KERN zu dem Vortrag von ULMANN (Z. angew. Ch. **49** (1936) 556) sowie das in den Arbeiten von H. STAUDINGER und E. DREHER (Liebigs Ann. Chem. **517** (1935) 73) und H. STAUDINGER, W. KERN und J. IMENEZ HERRERA (Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2346) mitgeteilte Material über anormale kryoskopische Erscheinungen an Hochmolekularen.

Freiburg i. Br., Chemisches Laboratorium der Universität.

# Über die Austauschgeschwindigkeit des Hydroxylwasserstoffs in wässerigen Lösungen.

Von

**J. C. Jungers**[1]) und **K. F. Bonhoeffer.**

(Eingegangen am 12. 9. 36.)

Die Austauschgeschwindigkeit des Wasserstoffs von alkoholischen Hydroxylgruppen in schwerem Wasser wird untersucht. Es wird gezeigt, daß sich das Gleichgewicht für die bisher verwandten Methoden unmeßbar schnell einstellt.

Löst man eine hydroxylhaltige organische Verbindung in schwerem Wasser, so tritt ein Austausch der *H*- und *D*-Atome in den Hydroxylgruppen der Verbindung und des Wassers ein[2]). Das Gleichgewicht liegt dabei so, daß sich der schwere Wasserstoff in der Hydroxylgruppe eines Alkohols gegenüber dem Wasser etwas anreichert (Verteilungsquotient ungefähr 1·2)[3]). Die Geschwindigkeit dieser Austauschreaktion scheint sehr schnell zu sein. Unveröffentlichte vor längerer Zeit im hiesigen Institut ausgeführte Versuche von Herrn K. H. Geib über die Austauschgeschwindigkeit von Mannit mit $D_2O$ ergaben, daß die Reaktion bei 3° C sicherlich in weniger als 3 Minuten beendet ist. Die Versuche wurden so ausgeführt, daß auf einige Milligramm Mannit schweres Wasser im Vakuum aufdestilliert wurde, so daß sich dieser löste, und dann sofort wieder abdestilliert wurde. Der Mannit wurde dann verbrannt und sein *D*-Gehalt bestimmt.

Zu denselben Ergebnissen führten unabhängig davon angestellte Versuche von M. Harada und T. Titani[4]), die den Gehalt des abdestillierten Wassers bei Glukose und Fruktose bestimmten.

Eine neue Arbeit von Orr scheint Zweifel auf diese Ergebnisse zu werfen[5]). Orr untersuchte die Austauschgeschwindigkeit des

[1]) Jungers, J. C., Aspirant du Fonds National de la Recherche Scientifique (Belgien). [2]) Bonhoeffer, K. F. und Brown, G. W., Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 171. [3]) Hamill, W. H. und Freudenberg, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 142; vgl. auch: Wirtz, K., Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 121. [4]) Harada, M. und Titani, T., Bull. chem. Soc. Japan **11** (1936) 55. [5]) Orr, W. J. C., Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 1033.

Äthylalkohols. Nachdem eine Reihe physikalischer Methoden (Brechungsindex, Viscosität, Leitfähigkeit) keine meßbare Reaktionsgeschwindigkeit erkennen ließen, fand er mit einer chemischen Methode, daß der Austausch recht langsam erfolgte und daß für die Erreichung des Gleichgewichts etwa 18 Stunden erforderlich wären. Die Versuche wurden so durchgeführt, daß gewöhnlicher Alkohol mit Wasser von 20% *D*-Gehalt gemischt und eine gemessene Zeit lang in Kontakt gelassen wurde. Dann wurde ein kleiner Teil des Wassers aus dem Gemisch mit entwässertem Gips entfernt und der *D*-Gehalt darin ermittelt. Es hatte den Anschein, als ob dieser *D*-Gehalt mit zunehmender Kontaktdauer des zugesetzten leichten Alkohols abnahm, bis er in der genannten Zeit etwa konstant wurde. Zur Deutung dieses Befundes weist Orr darauf hin, daß man in der Tat so lange Zeiten erwarten müßte, wenn man aus der Dissoziationskonstante des Wassers (bzw. Alkohols) und der maximalen Rekombinationsgeschwindigkeit der im Gleichgewicht vorhandenen Wasserstoff- und Hydroxylionen (bzw. Alkoholationen) die maximale Dissoziationsgeschwindigkeit des Wassermoleküls (bzw. Alkoholmoleküls) berechnet und diese Dissoziationsgeschwindigkeit als bestimmend für die Austauschgeschwindigkeit ansieht. Ohne darauf einzugehen, ob diese Berechnungsweise der maximalen Dissoziationsgeschwindigkeit des Wassermoleküls physikalisch berechtigt ist, muß aber folgendes betont werden. Man kann an der auch von Orr zugrunde gelegten Vorstellung, daß der Austausch ein Ionenmechanismus ist, festhalten und doch zu wesentlich größeren Austauschgeschwindigkeiten kommen, wenn man bedenkt, daß die Ionen $H_3O^+$, $C_2H_5OH_2^+$, $OH^-$, $C_2H_5O^-$ (bzw. die entsprechende *D*-Verbindung) nicht nur zur Rekombination mit Ionen entgegengesetzten Vorzeichens fähig sind, sondern auch mit den neutralen Molekülen $H_2O$, $C_2H_5OH$ (bzw. den *D*-Verbindungen) reagieren können, etwa nach dem Schema

$$H_2DO^+ + C_2H_5OH = H_2O + C_2H_5OHD^+$$
$$C_2H_5OHD^+ + H_2O = C_2H_5OD + H_3O^+$$

oder

$$OD^- + C_2H_5OH = HOD + C_2H_5O^-$$
$$C_2H_5O^- + HOD = C_2H_5OD + OH^-$$

Auf diese Weise könnte gleichfalls ein Austausch zustande kommen. So findet ja auch die Para-Orthowasserstoff-Umwandlung wohl über

*H*-Atome statt. Die $H_2$-Moleküle müssen zu diesem Zweck aber nicht alle in zwei Atome dissoziieren, sondern sie werden nach dem Schema

$$H + H_2 = H_2 + H$$

zerlegt. Man kann daher eine obere Grenze für die Austauschgeschwindigkeit auf diese Weise nicht ermitteln.

Wir haben nun auf Grund des für uns überraschenden Befundes von Orr unsere Versuche über Austauschgeschwindigkeit des Hydroxylwasserstoffes wieder aufgenommen, und zwar gerade an dem von Orr untersuchten Gemisch Äthylalkohol—Wasser. Die Trennung kann hier natürlich nicht so bequem durchgeführt werden wie bei einer Mannit- oder Zuckerlösung. Wir haben nach kurzer Kontaktdauer aus dem Gemisch den Alkohol durch Ausschütteln mit Benzol möglichst schnell entfernt und dann den *D*-Gehalt im zurückgebliebenen Wasser bestimmt. In einem Fall wurde zur Kontrolle durch Schütteln mit Wasser der Alkohol aus der benzolischen Lösung wieder herausgeholt und sein *D*-Gehalt nach Verbrennung bestimmt. In allen Fällen war das Gleichgewicht so schnell eingestellt, daß eine Messung der Geschwindigkeit nicht möglich war. Im einzelnen wurden die Versuche folgendermaßen durchgeführt:

1. 1·75 cm³ absoluter Alkohol, getrocknet über *CaO*, wurde nach Filtration zur Abtrennung von *CaO* mit 0·5 cm³ $D_2O$ (95·4%) bei Zimmertemperatur gemischt. Nach gründlicher Durchmischung mit 5 cm³ Benzol (getrocknet über *CaO* und aufgehoben über *Na*) geschüttelt, das Benzol abpipettiert und nach erneuter Benzolzugabe diese Ausschüttelung sechsmal wiederholt. Die ersten drei Schüttelungen nahmen je 5 Minuten in Anspruch, die folgenden — aus wohl übertriebener Vorsicht — länger. Die übriggebliebene wässerige Phase (etwa 0·2 cm³) wurde unter Erwärmen auf 50° bis 60° zur Entfernung der Benzolreste abgesaugt. Davon wurde eine Probe von etwa 20 mg entnommen, in einen Verbrennungsofen gebracht und zur vollständigen Zerstörung der letzten Benzolspuren im Sauerstoffstrom „verbrannt". Der *D*-Gehalt des Verbrennungswassers wurde nach der schon beschriebenen Methode[1]) durch Dampfdruckmessung mit Hilfe eines empfindlichen Pirani-Manometers bestimmt. Er ergab sich zu 57·5% *D*.

[1]) Siehe z. B.: Reitz, O. und Bonhoeffer, K. F., Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 424.

Der Rest der wässerigen Phase wurde einer erneuten Ausschüttelung mit Benzol unterzogen und ebenso behandelt; eine Probeentnahme ergab wiederum einen *D*-Gehalt von 57·5%. Hierbei wurde noch das bei der Verbrennung der Probe entstehende $CO_2$ bestimmt und zu etwa 1‰ gefunden. Der aus dem verunreinigenden Benzol stammende Wasserstoff im Verbrennungswasser konnte also vernachlässigt werden.

2. Alkohol wurde über *CaO* getrocknet, filtriert, über *Ca* aufgefangen, davon langsam im Vakuum bei niederer Temperatur abdestilliert. 2·00 cm³ davon wurden mit 0·50 cm³ $D_2O$ gemischt und dann wie oben behandelt. Nach fünf Ausschüttelungen blieben noch etwa 0·2 cm³ wässeriger Phase übrig. Diese wurden erwärmt, um das Benzol zu vertreiben (offenbar nicht ganz genügend). 30 mg davon wurden in den Verbrennungsofen gebracht. Sie lieferten neben Wasser 0·26 cm³ Kohlensäure bei Normalbedingungen, d. h. etwa 3% des Verbrennungswassers stammt aus dem Benzol. Der *D*-Gehalt ergab sich zu 54·5%, aus welchem sich (nach Korrektur für den Benzolanteil) 56·5% als richtiger Wert berechnet.

Der Rest der wässerigen Phase wurde noch einmal gewaschen und zur Entfernung des Benzols besonders gut abgepumpt. Eine Probe von 64·6 mg enthielt nach Ausweis der $CO_2$-Bestimmung nach der Verbrennung innerhalb der Fehlergrenzen kein Benzol mehr. Der *D*-Gehalt betrug 55%.

3. 10 cm³ alkoholhaltiges Benzol aus den ersten zwei Waschungen der Versuchsreihe 2 (also $C_2H_5OD$-haltig), getrocknet über *CaO*, abfiltriert, wurden mit 0·5 cm³ gewöhnlichem Wasser geschüttelt. Dabei nahm die wässerige Phase um ungefähr 1·5 cm³ Alkohol zu. Das Benzol wurde abpipettiert und der Alkohol wie oben durch mehrmaliges Ausschütteln mit reinem Benzol entfernt. Der *D*-Gehalt des übrig bleibenden Wassers nach völliger Entfernung des Benzols ergab sich zu 16·4%.

Der *D*-Gehalt hat also in der ersten Versuchsreihe in einer Zeitdauer von etwa 20 Minuten von 95·4% auf 57·5% abgenommen. Theoretisch berechnet sich unter Annahme einer Gleichverteilung von *D* auf die Hydroxyle des Alkohols und des Wassers ein Gleichgewichtswert von 61·5%. Da man weiß, daß die Hydroxylgruppe des Alkohols *D* etwas bevorzugt aufnimmt, ist eine Unterschreitung des Wertes 61·5% auf 57·5% durchaus verständlich. Man muß aus diesem Versuch also schließen, daß sich das Gleichgewicht bereits

in 20 Minuten vollständig eingestellt hat im Gegensatz zu den Ergebnissen von ORR, der erst nach 18 Stunden Gleichgewichtseinstellung beobachtet.

In der zweiten Versuchsreihe würde sich bei Gleichverteilung ein Gleichgewichtswert von 58·6% berechnen, während die Werte 56·5% bzw. 55% experimentell gefunden werden. Auch hier ist also das Gleichgewicht eingestellt.

Schließlich errechnet sich die *D*-Gehaltserhöhung der Versuchsreihe 3 unter den gleichen Annahmen zu etwa 17·5%. Die gefundenen 16·4% stehen damit in bester Übereinstimmung.

Wir glauben daher, daß der Austausch der Wasserstoffatome von hydroxylhaltigen Körpern in Wasser für die bisher verwandten Methoden unmeßbar schnell verläuft.

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

# Bücherschau.

**Paarmann, S., Chemie des Waffen- und Maschinenwesens.** Leitfaden der Stoffkunde für den Offiziernachwuchs der Kriegsmarine. Berlin: J. Springer 1936. V, 178 S. 49 Abb. im Text. 7.50 RM.

Die technisch-wissenschaftliche Ausbildung des Offiziernachwuchses ist eine Angelegenheit, die auch dem deutschen Wissenschaftler am Herzen liegen muß. Darum scheint eine eingehende Besprechung des vorliegenden Leitfadens gerechtfertigt.

Das Ziel militärischer Art, das sich der Verfasser gesetzt hat, ist: mit einer Übersicht über die chemischen Hilfsmittel neuzeitlicher Kriegsführung, sowie der Ordnung der Betriebs- und Sicherheitsvorschriften (speziell für die Kriegsmarine) nach chemischen Gesichtspunkten einen kurz gefaßten aber methodischen Lehrgang der Chemie zu verbinden. Offensichtlich ein sehr schwer zu erreichendes Ziel, das noch ganz wesentlich erschwert wird durch die Beschränkung auf 175 Druckseiten, der kurzen Ausbildungszeit entsprechend. Für den praktischen Zweck wird dieses Ziel im großen und ganzen erreicht. Idee und Anlage sind bestechend, die Ausführung scheint jedoch etwas unter Zeitmangel gelitten zu haben. Stellenweise sind erhebliche Vereinfachungen möglich.

Vom wissenschaftlichen Standpunkt aus muß bedauert werden, daß zuweilen die ein wirkliches Verständnis erst ermöglichenden primitiven Grundlagen zu kurz kommen und statt dessen Rechenanweisungen in unnötig komplizierter Form vorgezogen werden. Z. B. erscheint dem Referenten die zwei Seiten lange Diskussion des Eisenkohlenstoffzustandsdiagramms und die Angabe der Namen und speziellen Eigenschaften der einzelnen Phasen eine überflüssige Belastung (mit Ausnahme für den Spezialisten, der sein Wissen sowieso auf andere Weise erwirbt), wenn andererseits von Dampfdrucken überhaupt nur recht implizit die Rede ist und man etwa die Zustandsgleichung der Gase unter dem Abschnitt Explosionsdruck in der Form findet (nach der Erklärung, daß die berechenbare Explosionstemperatur $T = t + 273$ nur eine obere Grenze darstellt):

$$(V - G \cdot \alpha)/T = p_0 \cdot V_0 \cdot G/T$$

$$p = \frac{p_0 \cdot V_0}{T_0} \cdot T \frac{\Delta}{1 - \alpha \Delta}$$

dazu die Erläuterungen, wobei die Ladedichte $\Delta = G/V$, $p_0$ = atmosphärischer Druck = 1·033 Atm. (offenbar kg/cm²), $\alpha$ = Kovolumen in $NL$/kg = 1/1000 spez. Gasvolumen; wobei verschwiegen wird, daß durch Wahl eines geeigneten $\alpha$ und $\Delta$ unendliche hohe oder gar negative Drucke errechnet werden können. Vorzuziehen wäre stattdessen doch sicher: $p \cdot v = n \cdot R \cdot T$. Bei einer eventuellen späteren Neuabfassung wäre zu wünschen, daß vieles wesentlich vereinfacht dargestellt wird, wobei dann auch Flüchtigkeiten wie mangelnde oder mißverständliche Tabellenköpfe und Unrichtigkeiten wie: Aluminium wird aus $Al_2O_3$ durch Reduktion mit Kohle bis zu Reinheitsgraden von 99·8% gewonnen, ausgemerzt werden sollten.

Die hier angeführten kleinen Mängel, denen leicht abgeholfen werden kann, beeinträchtigen aber wohl kaum den Wert des Leitfadens bei der Kriegsmarine, der darin besteht, eine auf diesem Gebiet empfindlich gewordene Lücke auszufüllen.

*K. H. Geib.*

**Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen.** 2 Bände. Schriftl. C. Hermann. Berlin: Borntraeger; London: Bell and Sons 1935. RM. 33.—, geb. RM. 40.—.

Seit mehreren Jahren warten alle Forscher, welche das Gebiet der Kristallstrukturbestimmungen pflegen, auf die Internationalen Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, deren Inangriffnahme schon seit längerer Zeit erfolgte und von denen man sich eine starke Erleichterung beim praktischen Arbeiten versprach.

Nun liegen die beiden Bände vor und haben — um es kurz vorweg zu nehmen — die in sie gesetzten Erwartungen nicht nur erfüllt, sondern erheblich übertroffen. Unter dem Ehrenvorsitz der beiden Begründer der Feinstrukturlehre — Sir W. H. Bragg und M. v. Laue — und unter der Förderung zahlreicher wissenschaftlicher Gesellschaften hat C. Hermann als Hauptherausgeber eine Reihe hervorragender Fachleute als Mitarbeiter für die einzelnen Teile zur Verfügung gehabt.

Der erste — kristalltheoretische — Band enthält zunächst ein Vorwort in deutscher, englischer und französischer Sprache. Als Zweck wird hingestellt, daß ein international anerkanntes Werk geschaffen werden soll, auf dessen Bezeichnungsweisen sich alle einschlägigen Arbeiten künftig zu beziehen hätten. Sicherlich ist eine solche Einheitlichkeit erwünscht und wird durch die Strukturtabellen auch erreicht werden, wesentlich wertvoller aber ist die Tatsache, daß in den vorliegenden Bänden alles, was aus dem Gebiet der kristallographischen Strukturlehre für Feinstrukturuntersuchungen gebraucht wird, in übersichtlicher und sorgfältiger Form zusammengestellt ist.

Kapitel I bringt eine ausführliche Darlegung der Nomenklaturfrage, die bekanntlich in der Kristallographie von großer Bedeutung ist; die Tabellen enthalten sowohl die Schönfliesssche als auch die Hermann-Mauguinsche Bezeichnungsweise nebeneinander. Zur leichteren Orientierung dienen eine Reihe vergleichender Tabellen (Kapitel II). Nun folgt (Kapitel III) eine Übersicht über die Kristallklassen, wobei die allgemeinen und speziellen Formen, die in jeder Klasse vorkommen, die Symmetrie der Kristallflächen, die Symmetrieelemente und die Untergruppen angegeben sind.

Das vierte Kapitel enthält die Translationsgruppen und eine Reihe von wichtigen Formeln zur Berechnung von Kristallgittern, das fünfte eine ausführliche Darstellung der 230 Raumgruppen (etwa 300 Seiten); jede Raumgruppe ist genauestens aufgeführt. Kapitel VI bringt Tabellen zur Raumgruppenbestimmung aus den experimentell beobachteten Auslöschungen in Form einer systematischen Wiedergabe aller möglichen Auslöschungsgesetze mit Angabe derjenigen Raumgruppen, welche diese Auslöschungen erklären und mit Angabe derjenigen, welche ihnen wenigstens nicht widersprechen.

Die Kapitel VII und VIII enthalten die Symmetrie der Punktlagen in allen Raumgruppen sowie die Gitterkomplexe.

Der zweite — mathematisch-physikalische — Band enthält eine große Zahl überaus wertvoller Tabellen für die praktische Bearbeitung von Strukturproblemen. Zunächst im Kapitel IX die quadratischen Formen zur Konstruktion der $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$-Werte sowie die Häufigkeitsfaktoren bei Debye-Scherrer-Diagrammen. Kapitel X enthält Trigonometrisches und Exponentialfunktionen, Kapitel XI Physikalische

Tabellen und endlich Kapitel XII eine Übersicht über die bei der Auswertung von Diagrammen meist gebrauchten graphischen Methoden.

Der Wert eines solchen Tabellenwerkes hängt in erster Linie von seiner Vollständigkeit und Fehlerfreiheit ab. In beiden Richtungen bieten die vorliegenden Tabellen wohl das gegenwärtig auf diesem Gebiet überhaupt Erreichbare. Es ist ganz unzweifelhaft, daß sich sowohl die Herausgeber als auch die zahlreichen Mitarbeiter und nicht zuletzt der Verlag durch Herausgabe dieses Werkes ein großes Verdienst um die Wissenschaft erworben haben. *H. Mark.*

**Saechtling, Hochpolymere organische Naturstoffe.** Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn 1935. Geh. 8.— RM.

Dieses kleine Büchlein enthält eine vorzügliche Orientierung über das im Titel umschriebene Gebiet. Wenn sich auch der Verfasser selbst niemals direkt mit experimentellen Arbeiten auf dem Gebiet der Hochpolymeren beschäftigt hat, so ist es ihm doch in bemerkenswerter Weise gelungen, die durch den vorgeschriebenen Umfang notwendig gewordene Auswahl des Stoffes so zu treffen, daß die wichtigsten vorliegenden Methoden, Tatsachen und Theorien in präziser Weise mitgeteilt werden. Desgleichen ist die Auswahl der Abbildungen und des tabellarisch erfaßten Materials eine glückliche zu nennen. Aus all dem ergibt sich, daß die kleine Schrift jenen Zweck, dem sie gewidmet ist, bestens erfüllt und allen jenen, die sich für das Gebiet interessieren, bestens empfohlen werden kann. *H. Mark.*

**Jörgensen, H., Die Bestimmung der Wasserstoffionen-Konzentration ($p_H$) und deren Bedeutung für Technik und Landwirtschaft.** Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. S. P. L. Sörensen. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1935. XV + 264 S. 49 Abb. und 53 Tabellen im Text. 15.— RM., geb. 16.— RM.

Dieses Buch nimmt vor anderen Arbeiten ähnlicher Art insofern eine Ausnahmestellung ein, als es unter der Mitwirkung des Mannes (S. P. L. Sörensen) entstanden ist, der dieses Wissensgebiet durch seine Arbeiten am stärksten gefördert hat. — Die Bearbeitung ist in einen allgemeinen und einen technischen Teil gegliedert. Im ersteren werden auf 114 Seiten die in Betracht kommenden theoretischen Grundlagen unter Berücksichtigung der neuesten Entwicklung dieses Gebietes in klarer und einleuchtender Weise behandelt. Daran schließt sich ein 42 Seiten umfassendes Kapitel über die praktische Ausführung von $p_H$-Messungen (elektrometrische und colorimetrische Methode).

Im technischen Teile werden zunächst (Gruppe I) Fälle von direkter Wirkung (katalytische und andere Wirkungen) der Wasserstoffionen, in Gruppe II indirekte Wirkungen durch Beeinflussung des Gleichgewichtszustandes in Lösungen mit Unterscheidung zwischen kinetischen und statischen Wirkungen behandelt. Die III. Gruppe bezieht sich auf die Fälle, in denen der Mechanismus des $p_H$-Einflusses verwickelt und ungeklärt ist, wie bei der Wirkung auf Mikroorganismen. — Die überlegene Vertrautheit des Verfassers mit dem Gegenstand zeigt sich in der Auswahl und Gruppierung der 62 Beispiele (nach dem Reaktionsmechanismus) aus verschiedenen Gebieten der Industrie und der Landwirtschaft, durch die dem Leser die große Tragweite der $p_H$-Messung vor Augen geführt wird.

Der Verfasser hat die ihm gestellte Aufgabe in vorbildlicher Weise gelöst. Das Buch sollte von allen, die sich mit einschlägigen Arbeiten zu befassen haben, zu Rate gezogen werden. *W. Böttger.*

**Kolthoff, J. M. und Sandell, E. B., Textbook of Quantitative Inorganic Analysis.** New York 1936. 4.50 $.

Vor uns liegt von J. M. KOLTHOFF, dem Verfasser des wohlbekannten und geschätzten Standardwerkes über die Maßanalyse, ein ausführlicher Leitfaden für die quantitative analytische Ausbildung der Chemiestudenten. Mit besonderen Interessen und Erwartungen schlägt man das Buch auf. Die Darstellung des Stoffes ist so sauber und klar, daß das Lesen zu einem Genuß wird, ja daß man dabei oft in eine regelrechte Spannung gerät; man kann so sagen, daß die hochgestellten Erwartungen nicht nur erfüllt, sondern sogar übertroffen werden.

Jemand, der seine ganze Lebensarbeit auf die Erforschung der Vorgänge bei den quantitativen chemischen Bestimmungen und ihre Verfeinerungen gesetzt hat, erzählt hier mit der Liebe und Hingabe des mit dieser Sache ganz Verwachsenen, von den Problemen der Trennungsmöglichkeiten und Schwierigkeiten, erklärt uns den tieferen Sinn solcher geheimnisvollen Vorschriften, wie „stehen lassen über Nacht", „Fällen mit einem Gusse", „Fällen bei Zusätzen von Ammonsalzen" usw. indem er die Tatsachen und Theorien der Keimbildung und des Kristallwachstums, der Niederschlagseigenschaften je nach Vorgeschichte und Behandlung, der Mit- und Nachfällung, der Ad- und Desorption vor uns ausbreitet. Mit Macht bekommen wir den Eindruck, daß wir doch schon ein ganz schönes Maß an gesichteter allgemeinchemischer Erkenntnis besitzen, das mit erfreulichem Nutzen auf die quantitativen Operationen angewendet werden kann und muß. Wenn auch die theoretischen Dinge in dem ersten Kapitel vor den praktischen Aufgaben vorweg behandelt sind, so ist doch keineswegs dadurch eine Trennung entstanden, überall wird im theoretischen Teil auf die praktische Lage und die notwendig zu ziehenden praktischen Folgerungen verwiesen. Überdies wird durch eine Reihe von am Ende jeden Kapitels gestellten Aufgaben zu einer vertieften Beschäftigung mit der Materie eingeladen.

Nun ist das Buch aber aus einem besonderen Grunde für uns noch interessant. Es dürfte den wohl modernsten Leitfaden für die amerikanischen Chemie-Studenten in der quantitativen Analyse darstellen, und naturgemäß drängt es sich auf, einen Vergleich mit den unsrigen anzustellen. Es erscheint dies dem Referenten der vielleicht sogar wichtigere Punkt.

Amerika ist das Land der „education"; es herrscht in diesem Lande ein besonderes Bemühen um die zweckmäßigste und erfolgreichste „Methode des Beibringens". Man muß eingestehen, daß diese Bemühungen nicht erfolglos geblieben sind, und man will gern glauben, daß bei einem solchen, wie dem vorliegenden Buch das Schülermaterial schon sehr schlecht sein muß, wenn es erfolglos bleiben sollte. Der hohe Stand der Methodik hat auch darin seine Anerkennung gefunden, daß verschiedene Lehrbücher amerikanischen Ursprungs auch in anderen Ländern meist in Bearbeitungen weite Verbreitung gefunden haben (in Deutschland etwa der Grundriß der anorganischen Chemie von SMITH-D'ANS oder die Einführungsübungen von SMITH-HABER-KOHLSCHÜTTER). — Wir besitzen in der deutschen Literatur auch Werke ähnlichen Charakters; der Referent denkt besonders an das vorzügliche Werk von H. BILTZ, doch will es ihm scheinen, als ob in dem KOLTHOFFschen Buche noch ein höherer Grad von Durchdringung der Materie mit theoretischem, insbesondere physikalisch-chemischem Ideen- und Methodengut erzielt

worden ist, was natürlich auch auf das jüngere Datum des KOLTHOFFschen Buches zurückzuführen ist.

Wenn nun die praktische Folgerung gezogen wird, den Studenten, sobald er über die Anfänge hinweg ist, die geeigneten Methoden kombinieren zu lassen, d. h. in Analysen Bestandteile je nach Lage, gravimetrisch, titrimetrisch oder nach irgendwelchen physikalisch-chemischen Methoden bestimmen zu lassen, so — kann man wohl sagen — ist ein gewisses Ideal erreicht. (Diese letzte, aber praktisch notwendige Folgerung ist bei KOLTHOFF noch nicht voll ausgenutzt — oder mit Absicht den Benutzern offen gelassen.) — Der Referent weiß aus eigener Erfahrung um gute Erfolge eines solchen Verfahrens; er maßt sich nicht an, einen intimeren Einblick in alle deutschen, analytischen Hochschullaboratorien zu haben. Aus gelegentlichen Eindrücken jedoch will es ihm scheinen, als ob in der Durchdringung der Analytik, besonders mit physikalisch-chemischem Methoden- und Gedankengut noch einiges geschehen könnte. — In der Mehrzahl der Fälle wird es so sein: Das, was im theoretischen Teil des KOLTHOFFschen Buches so meisterhaft dargestellt ist, ist das, was bei uns das Ohr der Lernenden aus dem Munde der Lehrenden vernimmt. Und das scheint mir der wesentlichste Grund zu sein, dem Buche auch in Deutschland eine Verbreitung (oder gar Übersetzung) zu wünschen: der Student kann das Gehörte nun auch schwarz auf weiß getrost nach Hause tragen, um es dort einer gründlichen und vertieften Durcharbeitung unterziehen zu können — zu seinem und der Allgemeinheit Nutzen. *Schröer.*

**Zimmer, Ernst, Umsturz im Weltbild der Physik.** Mit einem Geleitwort von MAX PLANCK. 3. Aufl. München: Knorr & Hirth 1936. 264 S. 58 Abb. im Text. Geh. 4.50 RM., Lwd. 5.70 RM.

Dieses Buch ist dazu bestimmt, weitesten Kreisen die augenblickliche Situation der physikalischen Wissenschaft vor Augen zu führen. Es stellt einen Bericht über die für unser Weltbild wichtigen Ergebnisse der modernen Physik dar, einen Bericht für den Laien, der die Tätigkeit des Forschers nicht unmittelbar beobachten kann, aber doch an ihren Erfolgen interessiert ist. Dabei ist es dem Verfasser weitgehend gelungen, die Begriffe aus der Gedankenwelt des Physikers ohne grobe Verzerrungen in die „wenigerdimensionale" des Mannes auf der Straße zu projizieren. Der bisherige Erfolg des Buches, das innerhalb von 2 Jahren seine 3. Auflage erlebt hat, zeigt die erfreuliche Tatsache, daß in weitesten Kreisen ein Interesse an derartigen Darstellungen besteht. Es ist zu wünschen, daß die weitere Verbreitung des Buches dazu beitragen wird, die Kluft zu überwinden, die den Laien von der Fachwissenschaft immer noch trennt. *Th. Förster.*

**Flügge, S. und Krebs, A., Experimentelle Grundlagen der Wellenmechanik.** Wissenschaftliche Forschungsberichte. Naturwissenschaftliche Reihe. Herausgegeben von R. E. LIESEGANG, Bd. XXXVIII. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1936. X, 236 S. 92 Abb. im Text. Geh. 16.— RM., geb. 17.— RM.

Dieses Buch stellt das Erfahrungsmaterial der modernen Atomphysik dar, in Beziehung gebracht zu den Vorstellungen der Wellenmechanik. Durch die gewählte Darstellungsart, welche die Gesichtspunkte des Experimentators und des Theoretikers gleichberechtigt nebeneinander stellt, wird das Buch geeignet, eine Brücke zwischen beiden Richtungen zu schlagen. Dem Vertreter der einen vermittelt es das Ver-

ständnis für die seinen Versuchen zugrunde liegenden Gesetzmäßigkeiten, während es den der anderen auf die solide Grundlage seiner Rechnungen hinweist.

Die beiden ersten Kapitel bringen eine Zusammenstellung der Korpuskular- und Welleneigenschaften der Elementarteilchen, an die sich im folgenden eine kurze Rekapitulation des wellenmechanischen Formalismus anschließt. Recht ausführlich werden im 4. und 5. Kapitel Aufbau und Spektren der Atome und Moleküle gebracht. Das 6. Kapitel behandelt die Stoß- und Streuvorgänge, die sich beim Durchgang von Materieteilchen oder Lichtquanten durch Materie abspielen, das folgende in etwas knapper Darstellung die Eigenschaften der zusammenhängenden Materie. Den wertvollsten Teil des Buches stellt das 8. Kapitel dar, das einen ausgezeichneten Überblick über unser heutiges Wissen von den Atomkernen gibt. Das vorhandene Erfahrungsmaterial wird eingehend diskutiert, daneben wird aber auch der anschauliche Inhalt der modernen Theorien vom Aufbau der Kerne (Heisenberg, Fermi) wiedergegeben und über ihre bisherigen Erfolge berichtet.

Nicht nur für den Lernenden, sondern auch für den Forscher selbst wird das Buch eine wertvolle Hilfe sein, wozu nicht zuletzt die recht ausführlichen Literaturnachweise beitragen. *Th. Förster.*

**Herzberg, G., Atomspektren und Atomstruktur.** Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1936. 188 S. 13.— RM., geb. 14.— RM.

Der Studierende, der dieses Buch in die Hand bekommt, kann dem Verfasser dankbar sein, daß er ihn spielend leicht in die Atomspektren und die Atomstruktur einführt. Wohl findet man dieses Gebiet auch in anderen Büchern, aber nirgends ist es so hübsch und elementar zusammengestellt. Selbst der junge Chemiker wird hier mühelos mit der Deutung und der modernen Behandlung der Spektren vertraut. Besonders nützlich ist die graphische Darstellung der Wasserstoffeigenfunktionen und die Wiedergabe der Elektronenwolken des Wasserstoffatoms. Erleichtert wird das Verständnis noch dadurch, daß man es bei den Atomspektren mit einem ziemlich abgeschlossenen Gebiet zu tun hat. Im einzelnen enthält der Band zunächst eine Grundlage der Atomtheorie, eine Darstellung der einfacheren und komplizierteren Linienspektren, einen kurzen Abschnitt über das periodische System, anschließend daran werden Feinheiten der Hyperfeinstruktur behandelt und zuletzt werden einige Anwendungen insbesondere in der Chemie besprochen. *W. Hanle.*

**Fürth, Einführung in die theoretische Physik.** Wien: Julius Springer 1936. XIV, 483 S. 18.— RM., geb. 19.80 RM.

„Einführung" ist etwas zu bescheiden für ein Buch, das auf nahezu 500 Seiten in knappen Zügen fast die gesamte theoretische Physik enthält. Wir besitzen ja schon eine reichhaltige Literatur von Lehrbüchern der theoretischen Physik. Die hier gewählte Darstellung unterscheidet sich prinzipiell von allen anderen. Während etwa der „Joos" von Grund aus aufbauend vorgeht und versucht, dem jungen Physiker die theoretische Physik nicht nur als Begriff sondern als Handwerkszeug beizubringen, wird in der vorliegenden Darstellung mehr Wert auf die Herausarbeitung der prinzipiell verschiedenen Methoden der theoretischen Physik gelegt. Die mathematischen Hilfsmittel sind vollständig aus der eigentlichen Darstellung herausgenommen, so daß dem Studierenden sofort klar ist, was aus physikalischer Erkenntnis entnommen und was nur mathematische Formulierung oder Um-

formung ist. Der Leser erfährt schon am Anfang das Wesentliche über die Methoden und Ergebnisse der theoretischen Physik. Sehr viel Wert wird auf die Statistik und die kinetische Theorie gelegt. Die Quantenmechanik wird schon sehr frühzeitig angeführt. Auf eine Darstellung der alten Bohrschen Theorie wird überhaupt verzichtet, die Atomtheorie vielmehr sofort mit Hilfe der Quantenmechanik angegriffen. Ob die Art der Darstellung als Einführung für den Durchschnitt der Physik Studierenden geeignet ist, soll dahingestellt bleiben. Für die Elite und diejenigen, welche sich schon etwas mit theoretischer Physik beschäftigt haben, wird es ein Genuß sein, diese originelle Darstellung zu studieren, und sie werden viel neue Gesichtspunkte und Anregungen finden.

Der Einführung in die theoretische Physik soll eine entsprechende Darstellung der Experimentalphysik folgen. Wohl seit Jahrzehnten hat kein Physiker das Wagnis unternommen, beide Disziplinen zugleich in einem elementaren Lehrbuch zu bringen. Gibt es ja nur ganz wenig Physiker der jungen Generation, die von sich sagen könnten, daß sie die experimentelle und theoretische Physik gleich gut beherrschen. Man kann wirklich auf den angekündigten Experimentalband gespannt sein und hoffen, daß durch die Verbindung beider erst recht der Nutzen der einzelnen zum Vorschein kommt. *W. Hanle.*

**Gerlach, W. und Riedel, E., Die chemische Emissionsspektralanalyse.** III. Teil. Tabellen zur qualitativen Analyse. Leipzig: Leopold Voss 1936. VII, 151 S. mit 1 Tafel. Geh. 6.— RM.

Die chemische Emissionsspektralanalyse hat in den letzten Jahren in steigendem Maße bei der Bearbeitung analytischer Probleme in Wissenschaft und Technik Anwendung gefunden. Besonders die qualitative Spektralanalyse ist bereits zum wertvollen Hilfsmittel im analytischen Laboratorium geworden. Mit der zunehmenden Verbreitung entstand das Bedürfnis nach einem Werk, das auch dem weniger Geübten die sichere Auswertung der Spektrogramme ermöglicht. Die bereits vorhandenen Tabellen der „Nachweislinien der Elemente" konnten dieser Anforderung nicht genügen, da sie keine Angaben über die Störbarkeit der Nachweislinien durch Linien anderer, etwa in der Probe vorhandener Elemente enthalten und daher größere Erfahrungen voraussetzen. Es ist deshalb sehr zu begrüßen, daß Prof. Gerlach und seine Mitarbeiterin Dr. E. Riedel ihre reichen Erfahrungen über Störungsmöglichkeiten bei der qualitativen Spektralanalyse systematisch ordneten und in Form des vorliegenden Werkes den interessierten Kreisen nutzbar machten. In umfangreichen, übersichtlichen Tabellen sind genaue Angaben über die Störbarkeit der einzelnen „Nachweislinien" zusammengestellt und eingehend erläutert. Die einleitenden Abschnitte des Buches geben einen allgemeinen Überblick über die Fehlerquellen der qualitativen Spektralanalyse und zeigen den zweckmäßigen Gebrauch der Tafeln an einigen praktischen Beispielen. Die Zahl der zum Nachweis herangezogenen Linien ist — gegenüber den sonst üblichen Tabellen der Nachweislinien — wesentlich vermindert worden, wodurch die große Übersichtlichkeit der Tafeln erreicht wurde. In einzelnen Fällen z. B. beim Kupfer und Silber, scheint die Beschränkung auf die empfindlichsten Nachweislinien allerdings etwas zu weitgehend. Es besteht kein Zweifel, daß Gerlachs Tabellenwerk die qualitative Spektralanalyse wesentlich vereinfacht; es sollte daher in keinem spektralanalytischen Laboratorium fehlen. *W. Schuhknecht.*

# Autorenregister von Band 177.

Angelescu und Eustatiu, Beitrag zum Studium einiger flüssiger binärer Systeme, in denen sich Verbindungen bilden 263.

Becker, Hertel und Kaster, Über Reaktionen, bei denen ein Austausch von Metallatomen zwischen einer Gasphase und einer festen Phase stattfindet 213.

Brenschede und Schumacher, Die photochemische durch Chlor sensibilisierte Oxydation von Methan, Methylchlorid und Methylenchlorid 245.

Bonhoeffer siehe Jungers.

— siehe Wirtz.

Cohen und van Lieshout, Die Geschwindigkeit polymorpher Umwandlungen. IV. Einfluß mechanischer Deformation auf die Umwandlungsgeschwindigkeit polymorpher Metalle. II. Der Einfluß metallischer Beimengungen 331.

Erdey-Grúz und Szarvas, Über die Potentiale von Quecksilberelektroden in fremdionigen Lösungen 277.

— und Vázsonyi-Zilahy, Über die Elektrodenpotentiale verdünnter Amalgame 292.

Eustatiu siehe Angelescu.

Hellström, Die Kinetik der Sulfoniumverbindungen. I. 337.

Hertel siehe Becker.

Hoffmann siehe Luther.

Hrynakowski, Staszewski und Szmyt, Die Gleichgewichtsverhältnisse fest—flüssig in Zwei- und Dreistoffsystemen mit Mischkristallbildung. IV. Mitteilung. I. Campher-Bromcampher. II. Campher-Bromcampher Borneol 95.

— und Szmyt, Die Gleichgewichtsverhältnisse fest—flüssig in Systemen organischer Komponenten. V. Mitteilung. Die Systeme der drei Stellungsisomeren ortho-, meta- und para-Aminophenol 306.

Imre, Zur Kinetik der Oberflächenvorgänge an Kristallgittern. III. Weitere Untersuchungen über die Elementarprozesse der Ionenwanderungen an fest—flüssigen Phasengrenzen 409.

Jänecke, Löslichkeit und Entmischungserscheinungen von Ammonphosphaten bei höheren Temperaturen 7.

Jungers und Bonhoeffer, Über die Austauschgeschwindigkeit des Hydroxylwasserstoffs in wässerigen Lösungen 460.

Kaster siehe Becker.

Kilpi, Die Dissoziationskonstanten und die Basentitration in Eisessig in Beziehung zum Wassergehalt des Lösungsmittels 116.

— und Warsila, Die Dissoziationskonstante der Essigsäure und das Ionenprodukt des Lösungsmittels in Wasser—Äthylalkohol-Gemischen 427.

— und Meretoja, Die Dissoziationskonstante der Essigsäure in Wasser—Essigsäure-Gemischen 442.

Lange, Zur physikalischen Charakterisierung gelöster Ionen. II. (Nach Messungen des Gefrierpunkts und der Leitfähigkeit von sehr verdünnten wässerigen Lösungen einiger Alkalihalogenide 193.

— und Nagel, Über die Bedeutung des Löslichkeitsproduktes sehr schwer löslicher Salze 321.

Langenbeck und Triem, Zur Theorie der Erhaltung und Entstehung optischer Aktivität in der Natur 401.
van Lieshout siehe Cohen.
Luther und Hoffmann, Das Verhalten von Chlordioxyd, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff, im Dunkeln und im Licht 17.
Meretoja siehe Kilpi.
Molvig siehe Stern.
Nagel siehe Lange.
Neiger und Neuschul, Über photochemische Reaktionen der Eisengluconate 355.
Neuschul siehe Neiger.
Olin siehe Smith.
Overbeck siehe Rutgers.
Pruckner und Stern, Über die Lichtabsorption der Porphyrine. IX. (Ultraviolettabsorption I.) 387.
Reitz, Der hydrolytische Zerfall von Monochloracetat in leichtem und schwerem Wasser 85.
Riehl, Die Gesetze der Ausscheidung kleinster Fremdsubstanzmengen mit auskristallisierenden Niederschlägen 224.
Rutgers und Overbeek, Elektrophoresegeschwindigkeit und elektrische Leitfähigkeit bei hydrophoben Kolloiden 29.
Sagortschew, Die stufenweise Zersetzung des sauren Bariumoxalats — $BaH_2(C_2O_4)_2 \cdot 2\,H_2O$. (Gemessen nach der Emaniermethode.) 235.
Schulz, Über den osmotischen Druck von Methylcellulosen. 145. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen 453.
Schumacher siehe Brenschede.
Smith, unter Mitwirkung von Olin, Über die Spezifität der Salzwirkung bei einigen Ionenreaktionen 131.
Spiegel siehe Ulich.
Staszewski siehe Hrynakowsky.
Stauff siehe Thiessen.
Stern, Wenderlein und Molvig, Über die Lichtabsorption der Porphyrine. VI. 40.
— — Über die Lichtabsorption der Porphyrine. VII. 165.
— und Molvig, Über die Lichtabsorption der Porphyrine. VIII. 365.
— siehe Pruckner.
Szarvas siehe Erdey-Gruz.
Szmyt siehe Hrynakowsky.
Thiessen und Stauff, Nachtrag zu der Arbeit: „Feinbau und Umwandlungen kristallisierter Alkalisalze langkettiger Fettsäuren" 398.
Triem siehe Langenbeck.
Ulich und Spiegel, Untersuchungen über Amalgamkonzentrationsketten und Elektroden zweiter Art in nichtwässerigen Lösungsmitteln 103.
Vazsonyi-Zilahy siehe Erdey-Gruz.
Warsila siehe Kilpi.
Wenderlein siehe Stern.
Wirtz und Bonhoeffer, Über die Loslösung von Protonen aus molekularem Wasserstoff mit Hilfe von Hydroxylionen 1.

## Verzeichnis der besprochenen Bücher.

ABEGG, Handbuch der Anorganischen Chemie 243.
BERL, Chemische Ingenieurtechnik 317.
BRÄUER und REITSTÖTTER, Elektrische Öfen 82.
Die Korrosion metallischer Werkstoffe 161.
ESPE und KNOLL, Werkstoffkunde der Hochvakuum-Technik 242.
FLÜGGE und KREBS, Experimentelle Grundlagen der Wellenmechanik 469.
Forschungsheft 377. 244.
FÜRTH, Einführung in die theoretische Physik 470.
GERLACH und Riedel, Die chemische Emissionsspektralanalyse 471.
GRIMSEHLS Lehrbuch der Physik. Erster und zweiter Band 160.
HAAS, Atomtheorie 244.
Handbuch der Experimentalphysik Bd. XI/2 158.
Handbuch der Experimentalphysik Bd. XVI/1 159.
Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik Bd. 9 III/IV 83.
HANSEN, Der Aufbau der Zweistofflegierungen 242.
HERZBERG, Atomspektren und Atomstruktur 470.
HILDEBRAND, Solubility of Non-Elektrolytes 162.
HÜCKEL, Lehrbuch der Chemie, 1. Teil 158.
Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen 466.
JÖRGENSEN, Die Bestimmung der Wasserstoffionen-Konzentration ($p_H$) und deren Bedeutung für Technik und Landwirtschaft 467.
25 Jahre Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften 161.
KOLTHOFF und SANDELL, Textbook of Quantitative Inorganic Analysis 468.
KUHN, Kolloidchemisches Taschenbuch 399.
v. LAUE, Die Interferenzen von Röntgen- und Elektronenstrahlen 399.
MEISSNER, Elektronenleitung. Galvanomagnetische, thermodynamische und verwandte Effekte 158.
MITTASCH, Über katalytische Verursachung im biologischen Geschehen 241.
PAARMANN, Chemie des Waffen- und Maschinenwesens. Leitfaden der Stoffkunde für den Offiziernachwuchs der Kriegsmarine 465.
SAECHTLING, Hochpolymere organische Naturstoffe 467.
SCHÜTZ, Magnetooptik 159.
SPONER, Molekülspektren und ihre Anwendung auf chemische Probleme 84.
ULMANN, Molekülgrößen-Bestimmungen hochpolymerer Naturstoffe 319.
ZIMMER, Umsturz im Weltbild der Physik 469.

## An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstrasse 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Willi Knof, Mühlhausen i. Th. — Anzeigenpreis laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstrasse 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. III. Vj. 36. 1200.